

DER PHYSIK UND CHEMIE.  
BAND CXXVI.

---

I. *Zur Kenntniß des Phosphors;*  
*von W. Hittorf.*

§. 1.

Schrötter<sup>1)</sup> stellte bekanntlich die Thatsache fest, daß der rothe Körper, den die Chemiker für ein Oxyd des Phosphors angesehen hatten, eine Isomerie dieses Elementes ist, welche aus dem farblosen Zustande desselben langsam entsteht, wenn die Temperatur auf 210° bis 260° C. erhalten wird. Um eine möglichst vollständige Umwandlung zu erzielen, ließ er den gewöhnlichen Phosphor, in der Atmosphäre eines indifferenten Gases eingeschlossen, 8 Tage lang unverändert nahe bei 260° C. und gewann alsdann eine zusammenhängende rothbraune Masse<sup>2)</sup>. Ein höherer Wärmegrad als 260° C. wurde von dem Entdecker vermieden, weil er gefunden, daß bei dieser Temperatur der rothe Phosphor sich wieder in den farblosen umwandelt. Unterhalb 200° C. hört der freiwillige Uebergang des farblosen Zustandes in den rothen auf, findet aber noch unter der Einwirkung des Lichtes statt. In dem rothen Zustande hat das Element eine grösere Dichte, die Schrötter zu 2,106 bestimmte, und ist indifferent gegen Sauerstoff, so lange nicht seine Temperatur diejenige, bei welcher es sich verwandelt, erreicht. Es ist ferner ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff, welcher den farblosen Phosphor in so grosser Menge löst und dadurch ein vortreffliches Mittel, die beiden Isomeren von einander zu trennen, abgibt. Schrötter nannte den neuen Zustand des Phosphors, an dem

1) Pogg. Ann. Bd. 81, S. 276.

2) Pogg. Ann. Bd. 81, S. 300.

keine Spur einer Krystallisation sich zeigt, den amorphen, im Gegensatze zu dem farblosen, der im regulären Systeme krystallisiert.

Als ich kurz nach der Veröffentlichung der Arbeiten von Schrötter meine Beobachtungen über die Umwandlung des amorphen und krystallinischen Selens in diesen Annalen<sup>1)</sup> mittheilte, erlaubte ich mir einige Vermuthungen über den Zusammenhang zwischen den Isomerien des Phosphors anzuknüpfen<sup>2)</sup>, ohne dieselben dem Versuche unterworfen zu haben. Ich behauptete, daß die Verwandlung des farblosen Zustandes in den rothen von einer Entwicklung von Wärme begleitet seyn müsse, welche bei der Rückkehr des rothen Phosphors in den farblosen wieder gebunden werde. Wenn dieselbe sich nicht durch eine Temperaturerhöhung in den Versuchen, wie sie Schrötter beschrieben, geltend mache, so röhre dies bloß von der Langsamkeit her, mit welcher der Uebergang erfolgt, und welche die Anhäufung der Wärme verhindert. Irrthümlicher Weise nahm ich hierbei an, die Rückkehr des rothen Phosphors in den farblosen Zustand erfolge, indem letzterer tropfbar flüssig aufstrete. Ich hielt es ferner für wahrscheinlich, daß, wenn es gelänge, den neuen Zustand des Phosphors krystallisiert zu erhalten, die Form desselben mit derjenigen des Arsens, welches ihm in chemischer Beziehung so nahe steht, übereinstimmen werde.

Die elektrochemischen Arbeiten, welche ich damals begonnen, führten mich von dem Gegenstande ab, und ich unterließ es, meine Auffassung durch das Experiment zu erhärten. Brodie beobachtete bald darauf<sup>3)</sup> die Wärmeentwicklung bei dem Uebergang des farblosen Phosphors. Dieser wird nämlich sehr beschleunigt und tritt bereits bei Temperaturen unterhalb 200° C. ein, wenn dem erhitzten geschmolzenen Phosphor eine kleine Quantität Iod oder Iodphosphor zugesetzt wird. Die Masse erwärmt sich als-

1) Pogg. Ann. Bd. 84 S. 214 (1851).

2) Ebendaselbst S. 219.

3) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1852, S. 329.

dann, indem sie zu rothem Phosphor erstarrt, und zwar wenn die benutzte Temperatur 200° C. erreichte, so bedeutend, dass durch die Vergasung des noch nicht veränderten Theiles eine Art Detonation entstehen kann.

Ein Jahr später theilte Favre eine quantitative Bestimmung der Wärmegröfse mit, welche bei der Umwandlung des farblosen Phosphors frei wird. Ich kenne seine Arbeit nur aus dem Auszuge, welchen der Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie<sup>1)</sup> giebt, indem die Zeitschrift, *Journal de pharm. et de chim.*, welche den Originalaufsatz<sup>2)</sup> enthält, mir unzugänglich geblieben ist. Favre oxydirte nach einander durch unterchlorige Säure den farblosen und den rothen Phosphor, und erhielt bei der Bildung eines Aequivalentes Phosphorsäurehydrats für die freigewordene Wärme im ersten Falle 209476 und im zweiten 181230 Einheiten. Im farblosen Phosphor finden sich also auf das Aequivalentgewicht: 28246 Wärmeeinheiten, und auf die Einheit des Gewichtes: 911 Wärmeeinheiten mehr, wie im rothen. Da Regnault für letzteren die specifische Wärme 0,1698 oder in runder Zahl 0,17 ermittelt hat, so würde, wenn die Umwandlung des farbloseu Phosphors momentan erfolgte, durch diese außerordentlich grofse freiwerdende Wärmemenge die Temperatur des rothen Phosphor um 5359° C. sich steigern. Ist diese Zahl auch wahrscheinlich zu hoch, jedenfalls wird eine bedeutende lebendige Kraft nöthig, um die Theilchen des rothen Phosphors in den Zustand des farblosen zu versetzen. Die fühlbare Wärmebewegung derselben erleidet keine Aenderung, indem sich nach den letzten Bestimmungen von Regnault die specifische Wärme des farblosen Phosphors für Temperaturen, welche hinreichend weit von dem Schmelzpunkt desselben abstanden, gleich 0,174 oder so gut als identisch mit der des rothen ergeben hat.

1) 1853, S. 24.

2) XXIV, 241.

## §. 2.

Durch die Bemühungen von Schrötter und nach seinem oben angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> wird der rothe Phosphor schon seit längerer Zeit im Großen in den chemischen Fabriken dargestellt und als Pulver in den Handel gebracht. Ich benutzte dieses Material, welches die Dichte 2,16 bei 12,5° C. besaß, und begann damit, die Verhältnisse, welche die Rückkehr des rothen Phosphors in den farblosen Zustand bedingen, etwas genauer zu erforschen. Zu dem Ende wurde das ausgewaschene und getrocknete rothe Pulver in eine Glasmöhre, aus welcher die Luft durch die vor treffliche Geissler'sche Quecksilberpumpe vollständig entfernt war, eingeschmolzen und Temperaturen über 260° C. unterworfen. Mit grossem Vortheile benutzte ich die Dämpfe, welche folgende Substanzen beim Sieden liefern:

Benzoësäurehydrat	(Siedep. 255° C.)
Quecksilberchlorid	( " 307° C.)
Quecksilberbromid	( " 324° C.)
Quecksilberjodid	( " 358° C.)
Schwefel	( " 447° C.)
Schwefelphosphor (PS <sub>5</sub> )	( " 530° C.)

Der Siedepunkt des Quecksilberjodids liegt nur wenig höher wie derjenige des Quecksilbers. Ich habe ihn vorgezogen, weil das Sieden viel gleichmässiger und ruhiger wie beim Quecksilber, vor sich geht. Den Schwefel habe ich auch unter geringerem Drucke als demjenigen der Atmosphäre, sieden lassen, da von Regnault eine Tabelle über die Siedetemperaturen dieses Elementes bei verschiedenem Drucke vorliegt<sup>2)</sup>. Den Schwefelphosphor bereitet man sich leicht, indem man eine abgewogene Quantität Schwefel in einem Glaskolben über 300° C. erhitzt, während die Luft durch einströmende Kohlensäure verdrängt wird, und die nach der Formel nöthige Menge Phosphor als rothes Pulver allmählich zusetzt. Unter Zischen verbinden sich die beiden Elemente sogleich mit einander, und

1) Jahresbericht 1852, S. 329.

2) *Mémoires de l'académie des sciences T. XXVI p. 526.*

man erhält bei raschem Erkalten eine braungelbe glasartige, bei langsamer Abkühlung eine krystallinische Masse. Wenn man mit etwas grössern Quantitäten arbeitet, sind im letzten Falle die Höhlen im Innern mit schönen Krystallen ausgekleidet.

Die genannten Substanzen wurden in cylindrischen, etwas weiten und langen, dünnwandigen, unten zugeschmolzenen Glasröhren, wie sie als Probingläser bei chemischen Arbeiten dienen, über der Gasflamme erhitzt, und die evakuierte, ebenfalls cylindrische Glasröhre mit dem rothen Phosphor darin an dem locker aufgesetzten Kork, so durch einen Draht befestigt, dass die Dämpfe sie überall unspülten. Wurde Schwefelphosphor benutzt, so ragte durch den Kork ein Glasrörchen in das Probinglas und hielt durch einströmende Kohlensäure die Luft ab. Sollte der Schwefel unter geringerem Drucke sieden, so wurde das Probinglas länger gewählt und ein Kork mit einem durchgehenden Glasrörchen dicht aufgekittet. Letzteres stand in Verbindung mit der Luft einer grossen Flasche und eines Quecksilbermanometers, welches die bekannte von Regnault bei seinen Arbeiten benutzte, Einrichtung besaß. Durch die Luftpumpe ließ sich die Luft beliebig verdünnen, und das Sieden des Schwefels unter dem gewünschten Drucke unterhalten. Das beschriebene einfache Verfahren hat zwei große Vorzüge vor der Anwendung von Flüssigkeiten, um hohe Temperaturen zu erzielen. Einmal sind die gewonnenen Temperaturen ganz constant und erhalten sich ohne die geringste Mühe beliebig lange. Sodann bleibt das Innere der evakuirten Röhre den Augen zugänglich. Denn selbst wenn die Dämpfe stark gefärbt sind, oder wenn, wie beim Schwefel, eine dünne Schicht der dunkeln Flüssigkeit sich an den Wänden des Reagentienglasses hinaufzieht, wird die Beobachtung des Innern noch möglich, sobald man gegen eine hellleuchtende Flamme, die hinter der Röhre aufgestellt ist, blickt.

Indem ich die Röhre mit dem rothen Phosphor in die-

ser Weise in die Dämpfe des Quecksilberchlorids und -bromids ganz eintauchte, nahm derselbe bloß eine schwarz violette Farbe an, welche beim Erkalten wieder in die rothe überging. Als die Siedhitze des Quecksilberjodids benutzt worden war, erschienen nach dem Herausnehmen in der Röhre, welche etwa 20 Cubcent. fasste, und zwar in dem obersten Theile, der zuerst erkaltete, einige kleine Tröpfchen farblosen Phosphors. Die Masse desselben blieb constant, wie lange auch die Temperatur 358° C. eingewirkt hatte. Sie vergrößerte sich jedoch bedeutend, als die Siedhitze des Schwefels oder des Schwefelporphors angewandt worden war. Während die Glasmöhre in den Dämpfen hing, füllte diese Quantität farblosen Phosphors als Gas das Innere derselben. In einem gegebenen Raume bildet sich daher bei gegebener Temperatur eine bestimmte Quantität Dampf aus dem rothen Phosphor, ohne daß der letztere den flüssigen Aggregatzustand angenommen hat. Sobald dieses Maximum der Dichte und Spannkraft eingetreten ist, bleibt der übrige Phosphor unverändert. Beim Erkalten kehrt der Dampf nicht in den Zustand des rothen Phosphors zurück, sondern condensirt sich als farbloser. Bestimmen wir die Menge dieses farblosen Phosphors, der sich bei gegebener Temperatur in einem Röhrchen von bekanntem Volumen bildet, so erhalten wir damit das Maximum seiner Dichte. Da der Phosphordampf 62 mal so schwer als Wasserstoffgas bei gleichem Drucke und derselben Temperatur ist, so berechnet sich aus der gefundenen Dichte auch das Maximum der Spannkraft, wenn wir die Annahme machen, daß die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac noch gültig bleiben.

Nach diesem Verfahren habe ich das Maximum der Dichte und Spannkraft des Dampfes, der sich aus rothem Phosphor in den Temperaturen 358° C., 409° C., 447° C. und 530° C. erzeugt, bestimmt. Die Glasmöhren, welche die gewogene Quantität Phosphor aufnahmen, hatten die Form von Fig. 1 Taf. III. In der kleinen, etwas abgeplatteten Kugel läßt sich der gebildete farblose Phosphor sam-

meln, wenn man sie kalt hält, während das cylindrische Rohr bis gegen  $200^{\circ}$  C. erhitzt ist. Die Kugel wird dann abgesprengt und jeder Theil gewogen. Damit die Röhre während des Siedens nicht gegen die Wandungen des Probirglases gedrückt wird und hier eine niedere Temperatur annimmt, waren drei Drähte in der Mitte des cylindrischen Theiles zu einem Ringe umgelegt, deren zusammengeschlungene Enden hervorragten.

#### I. Siedhitze des Quecksilberjodids $358^{\circ}$ C.

Die Glasröhre fasste bei  $15,7^{\circ}$  C. 19,942 Grm. Wasser und wurde mit 0,258 Grm. rothen Phosphors beschickt. Nach einstündigem Erhitzen enthielt sie 0,002 Grm. farblosen Phosphors.

Daher wogen 20,08 Cubikcent. dieses Phosphordampfes bei  $358^{\circ}$  C.: 0,002 Grm.

oder das Gewicht des Liters betrug 0,0996 Grm.

Die Spannkraft war 31,5<sup>mm</sup> Quecksilber.

#### II. Siedhitze des Schwefels unter dem Drucke von 388<sup>mm</sup>, Temperatur $409^{\circ}$ C.

Das Gläschen fasste bei  $17,4^{\circ}$  C.: 10,153 Grm. Wasser und erhielt 0,3766 Grm. rothen P.

Nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Erhitzen beträgt der farblose Phosphor 0,011 Grm.

Daher wogen 10,135 Cubikcent. dieses Dampfes von  $409^{\circ}$  C.: 0,011 Grm.

und das Gewicht des Liters ist 1,085 Grm.

Die Spannkraft beträgt 370,6<sup>mm</sup>.

#### III. Siedhitze des Schwefels bei $447^{\circ}$ C.

a) Das Glasröhrchen fasste bei  $15,5^{\circ}$  C.: 19,461 Grm. Wasser und wurde mit 0,6085 Grm. rothen Phosphors beschickt. Nachdem es 35 Minuten in den Dämpfen gewesen war, hielt es 0,0885 Grm. farblosen Phosphors.

Demnach wogen 19,53 Cubcent. des Dampfes von  $447^{\circ}$  C. 0,0885 Grm.

und das Gewicht des Liters ist 4,531 Grm.

Die Spannkraft beträgt  $1634^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 114^{\text{mm}}$ .

b) Das Gläschen fasste bei  $15,8^{\circ} \text{ C.}$ : 19,401 Grm. Wasser und nahm 0,526 Grm. rothen Phosphors auf.

Nach 3 stündiger Erhitzung enthielt es 0,0887 Grm. farblosen Phosphors.

Daher wogen 19,51 Cubcent. des Dampfes von  $447^{\circ} \text{ C.}$ : 0,0887 Grm.

Das Gewicht des Liters ist 4,546 Grm.

Die Spannkraft beträgt  $1639^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 119^{\text{mm}}$ .

#### IV. Siedhitze des Schwefelphosphors ( $530^{\circ} \text{ C.}$ ).

Inhalt des Gläschens bei  $18^{\circ} \text{ C.}$ : 20,331 Grm. Wasser, Gewicht des benutzten rothen Phosphors 0,510 Grm.

Dauer der Erhitzung  $\frac{1}{2}$  Stunde

Der roth gebliebene Phosphor wog: 0,1953 Grm.

Daher wiegt der farbl. gewordene Phosphor: 0,3147 Grm. und nimmt als Dampf von  $530^{\circ} \text{ C.}$  das Volumen 20,616 Cubcent. ein.

Das Liter Dampf wiegt demnach 15,265 Grm.

und die Spannkraft ist  $6139^{\text{mm}} = 8 \text{ Atm. } 59^{\text{mm}}$ .

(Die gefundene Dichte und Spannung in diesem letzten Versuche wird etwas zu groß seyn, indem die Dämpfe des Schwefelphosphors sich nicht rasch genug bis über die kleine Kugel der evakuirten Glasröhre bringen ließen. Durch condensirte sich hier im Anfange etwas farbloser Phosphor, der sich später in rothen unwandelte).

Die mitgetheilten Zahlen werden genügen, das Verhalten des rothen Phosphors im Allgemeinen zu übersehen. Es hat keine Schwierigkeit, dieselben beliebig zu ergänzen, da wir den Schwefel unter verschiedenen Druckverhältnissen sieden lassen und die so gewonnenen constanten Temperaturen benutzen können. Bei einer solchen eingehenden Untersuchung wird man das Volumen des Dampfes gröfsen zu nehmen haben, als es von mir geschehen ist, um eine gröfsere Genauigkeit der Zahlen zu erlangen. Dieser Gesichtspunkt war für mich nicht maafsgebend, sondern

meine Arbeit bezweckt bloß, das so merkwürdige Verhalten des Phosphors mit groben Strichen zu skizziren.

Die Temperatur des siedenden Quecksilberjodids  $358^{\circ}$  C. ist nicht als diejenige aufzufassen, bei welcher die Verdampfung des rothen Phosphors beginnt, da ja die Dämpfe hier bereits eine Spannkraft von  $31^{\text{mm}}$  annehmen. Es ist kaum möglich, diese Temperatur mit Genauigkeit festzusetzen. Als der rothe Phosphor der Siedhitze des Quecksilberchlorids  $307^{\circ}$  C. unterworfen, und ein Theil der evakuirten Glasröhre, aus den Dämpfen hervorragend, kalt gehalten wurde, entstanden und vermehrten sich deutlich die Tröpfchen des farblosen Phosphors. Schrötter giebt in seiner Arbeit  $260^{\circ}$  C. als diejenige Temperatur an, bei welcher der rothe Phosphor sich wieder in den farblosen umzuwandeln beginnt. Ich konnte, als ich das evakuirte Glasrohr in der eben angegebenen Weise den Dämpfen des Benzoësäurehydrates ( $255^{\circ}$  C.) über 4 Stunden aussetzte, in dem kalt gehaltenen Theile kein Tröpfchen farblosen Phosphors finden. Auch erfolgte keine Verbrennung, als Sauerstoffgas bei dieser Temperatur über den rothen Phosphor geleitet wurde. Ich möchte vermuthen, daß der rothe Phosphor, welcher Schrötter zu den Versuchen diente, noch Spuren von farblosem enthielt. Wenigstens deutet darauf das kleinere specifische Gewicht hin. Jedenfalls steht fest, daß der rothe Phosphor unterhalb  $260^{\circ}$  nicht-flüchtig ist und von da an Dämpfe von stetig wachsender Dichte und Spannung giebt.

Die Verdampfung des rothen Phosphors erfolgt außerordentlich langsam, wenn wir sie mit der eines flüssigen Körpers vergleichen. Als ich in einer evakuirten Glasröhre das rothe Pulver der Siedhitze des Schwefels  $447^{\circ}$  C., bei welcher die Spannkraft seines Dampfes bereits zwei Atmosphären überschreitet, aussetzte, während ein Theil des Rohres herausragte und kalt blieb, destillirte in 3 Stunden nur etwa die Hälfte desselben als farbloser Phosphor über.

Es war von grossem Interesse zu erforschen, wie sich der rothe Phosphor in noch höheren Temperaturen verhalte,

ob er in den flüssigen Aggregatzustand überführbar sey. Da der Dampf hier große Spannkräfte annimmt, so wurde das rothe Pulver in eine dickwandige, schwerflüssige, evauuirte Glasröhre eingeschmolzen. Ein eisernes Rohr, dessen Enden mit aufgeschraubten Deckplatten verschlossen werden konnten, nahm in der Axe die Glasröhre auf, und der Zwischenraum wurde durch eingestampfte gebrannte Magnesia ausgefüllt. Die Erhitzung des horizontal aufgehängten Rohres geschah durch 5 Bunsen'sche Gasbrenner, deren Flammen allmählich verstärkt wurden. In den Fällen, in welchen die Glasröhre ausgehalten hatte, erschien das rothe Pulver nach dem Erkalten nur stark zusammengesintert, aber ungeschmolzen, neben den farblosen Tropfen, welche aus dem Dampfe entstanden waren.

Dieses Verhalten des rothen Phosphors stimmt vollständig mit demjenigen überein, welches das Arsen, das in chemischer Beziehung so nahe stehende Element, zeigt, sobald wir von dem Umstände absehen, daß der Dampf des erstern beim Erkalten den farblosen Zustand annimmt. Ohne flüssig zu werden, verdampft das Arsen und die Spannkraft nimmt stetig mit der Temperatur zu. Wie den rothen Phosphor, so habe ich auch das Arsen der Glühbitze in schwerflüssigen Glasröhren, welche zwischen Magnesia gebettet, die Axe des eisernen Rohres einnahmen, unterworfen. Die Oberfläche der benutzten Stücke war glänzend metallisch und dadurch gereinigt worden, daß man die Masse in der evauuirten Glasröhre vor dem Zusammelzen bis nahe zum Glühen erhitzt hatte. Die dunkle Oxydschicht, welche von der Luft herrührt, verschwindet und destillirt als arsenige Säure vor dem Metalle über. Da das Arsen schwerflüchtiger als der rothe Phosphor ist, so ertrugen die Röhren eine stärkere Glühhitze. Ich habe keine Spur einer Schmelzung erkennen können, obschon ich mir Mühe gegeben, sie zu finden, da noch in der neuesten Zeit die Schmelzbarkeit des Arsens behauptet worden ist. Das Metall hatte die unterste Stelle der Glasröhre, die immer etwas wärmer

wird, verlassen und an der obersten in schönen Krystallen mit scharfen Ecken und Kanten sich sublimirt.

### §. 3.

Nachdem ich das beschriebene Verhalten des rothen Phosphors kennen gelernt hatte, zweifelte ich keinen Augenblick, dass die Temperaturen unter 260° C. nicht die vortheilhaftesten für die Umwandlung des farblosen Phosphors sind. In der That erfolgt der Uebergang der flüssigen farblosen Masse in kurzer Zeit und unter bedeutender Wärmeentwickelung, wenn man sie Temperaturen über 300° C. aussetzt. Da der Siedepunkt des gewöhnlichen Phosphors bei 290° C. liegt, so kann dies nicht in offenen Gefäßen geschehen. Am einfachsten bringt man den farblosen Phosphor in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, das mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt wird, entfernt die Luft und das anhängende Wasser und schmilzt alsdann zu. Setzt man die Röhre nur wenige Minuten jenen Temperaturen aus, so findet man beim Herausnehmen eine harte, braunrothe, durch die Dampfblasen poröse Masse und einige Tropfen farblosen Phosphors, welche aus dem gasförmigen Zustande zurückgekehrt sind. Die Glasmühren müssen, besonders wenn grössere Quantitäten dargestellt werden sollen, starke Wandungen haben, da durch die bedeutende Temperaturerhöhung grosse Dampfspannungen eintreten können. Statt der gläsernen Gefäße kann man auch eiserne wählen, da dieses Metall erst in der Glühhitze mit dem Phosphor sich verbindet. Den Chemikern, welche sich mit der Darstellung des rothen Phosphors befassen, wird diese Abkürzung des Verfahrens willkommen seyn.

Um die Wärmeentwickelung bei der Umwandlung zu beobachten, brachte ich in ein dickwandiges Glaskölbchen von der Form Fig. 2 Taf. III, dessen Gewicht 8,5 Grm. betrug, etwa 6 Grm. farblosen Phosphors, verjagte, nachdem ein Kork mit Glasmöhre aufgesetzt war, durch Evacuiren und Erwärmen die anhängende Feuchtigkeit und ließ alsdann Kohlensäure eintreten. Der Kork wurde entfernt und ein anderer, welcher ein Thermometer umschloß, eingesetzt und

mit Draht festgebunden. Das Thermometer enthielt über dem Quecksilber comprimirtes Wasserstoffgas, und konnte bis 380° C. benutzt werden. Die Erwärmung des Kölchen geschah im Luftbade, und zwar in einem kupfernen Trockenkasten. Als das Thermometer in der Luft 295° C. zeigte, hatte sich dasjenige im Phosphor auf 282° C. erhöben. Letzteres begann nun rasch zu steigen, und erreichte in wenigen Minuten 370° C. Leider hielt der Kork, der zu verkohlen begann, nicht mehr dicht; es drangen Phosphordämpfe hindurch und zwangen den Versuch zu unterbrechen.

Ich beabsichtigte ihn in einem eisernen Gefäse und mit einem Luftthermometer zu wiederholen. Ein eiserner mit einem Boden versehener Cylinder (Fig. 3 Taf. III) nimmt den farblosen Phosphor auf. Der Deckel, welcher eingeschliffen ist und durch Schrauben befestigt werden kann, umschließt in der Mitte einen engern, unten geschlossenen oben offenen Cylinder, in welchem das Luftthermometer seinen Platz findet. Von der Ausführung dieses Vorhabens bin ich zurückgetreten, nachdem zwei Cylinder, die ich anfertigen ließ, unganze Stellen gezeigt hatten, und die Erwagung, dass auf diese Weise doch keine einigermaassen zuverlässige Bestimmung der freiwerdenden Wärmegrösse erzielt werden könnte, Ueberhand gewann. Das von Favre eingeschlagene Verfahren wird am genauesten die Wärmeentwicklung quantitativ feststellen; nur dürfte statt der Oxydation durch die Lösung der unterchlorigen Säure die rasche Verbrennung der beiden Phosphorarten im Sauerstoff vorzuziehen seyn.

Eine Bemerkung muss ich mir an dieser Stelle über die Beobachtung von Brodie erlauben. Dieser Forscher hält es für wahrscheinlich, dass die rasche Umwandlung des farblosen Phosphors, welche eine kleine Quantität Iod unterhalb 200° C. bewirkt, dadurch bedingt sey, dass sich Iodphosphor, in welchem unser Element in der rothen Modification enthalten sey, bilde; diese Verbindung zersetze sich unter Ausscheidung dieses Phosphors und Bildung eines höheren Iodids, welches seinerseits auf eine

neue Menge Phosphor einwirke, um damit die zersetzbare Verbindung zu bilden und sofort. Wenn man den Versuch in einer langen Verbrennungsrohre anstelle, so könne man die allmähliche Umwandlung von einem Ende der Röhre bis zum andern verfolgen<sup>1)</sup>. Ich habe diesen Versuch mit einer kleinen Abänderung ausgeführt und ein negatives Resultat erhalten. Aus einer Röhre von der Form (Fig. 4 Taf. III) wurde ein abgekürztes Heberbarometer, dessen Flüssigkeit der farblose Phosphor war, hergestellt. Der oben zugeschmolzene Schenkel war ganz gefüllt, der offene zum dritten Theil. Als die Glasröhre im Oelbade bis 200° C. erhitzt war, (Kohlensäure hielt die Luft ab) und Iod hineinfiel, erstarrte die Quantität Phosphor, welche im offenen Schenkel war, sogleich zu rothem. Der Inhalt des andern Schenkels blieb jedoch unverändert und flüssig. Das zugesetzte Iod verbindet sich mit dem Phosphor und der rothe Iodphosphor ( $PJ_2$ ) löst sich im geschmolzenen Phosphor auf. Wählt man eine Temperatur, welche die Siedhitze des Wassers wenig überschreitet, so steht der Proces hier still; die Umwandlung erfolgt gar nicht oder äußerst langsam. Sowie die Temperatur bis gegen 160° steigt, tritt die Erstarrung unter Wärmeentwicklung ein. Ich halte diesen Vorgang für analog mit denjenigen, welche gewöhnlich Wirkungen des Contactes genannt werden. Der farblose Phosphor, dessen Moleküle in Temperaturen oberhalb 220° C. ihre Bewegungsverhältnisse von selbst ändern und einen Theil ihrer lebendigen Kraft als fühlbare Wärme abgeben, erleidet diese Änderung bereits bei niederer Temperatur, wenn er sich in Berührung mit Iodphosphor befindet. Die Ursache hiervon ist uns gegenwärtig ebenso unbekannt, wie diejenige, welche die Entstehung einer chemischen Verbindung an bestimmte Temperaturgränzen knüpft. Da der Iodphosphor specifisch schwerer als der geschmolzene Phosphor ist, so kann derselbe in dem Inhalte des zugeschmolzenen Schenkels nicht aufsteigen und die Umwandlung be-

1) Conf. Odling, Handbuch der Chemie, deutsche Bearbeitung Bd. I, S. 292.

schränkt sich auf den Phosphor des offenen Schenkels. Wären Bildung und Zersetzung der zwei Iodverbindungen, wie Brodie annimmt, maafsgebend, so würde die Umwandlung sich auch aufwärts im zugeschmolzenen Schenkel fortpflanzen.

Der durch Iod bereitete rothe Phosphor hält Iodphosphor eingeschlossen. Der Dampf, den er beim Erhitzen giebt, condensirt sich nach Brodie nicht als farbloser Phosphor, sondern als harte braunrothe Masse. Es mengt sich nämlich der Dampf des Iodphosphors ( $PJ_2$ ), welcher bei  $330^\circ C.$  siedet, bei, und bewirkt beim Erkalten die Annahme des rothen Zustandes.

Aus dem zweifach Iodphosphor lässt sich übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur Phosphor von der Schröter'schen Modification gewinnen, wenn man ihn mit Wasser zusammenbringt. Er zersetzt sich mit demselben unter Abscheidung von orangegelben Flocken und Bildung von Iodwasserstoff und phosphoriger Säure [ $3(PJ_2) + 6(HO) = P + 2(PO_5) + 6(JH)$ ]. Der orangegelbe Niederschlag lässt sich vollständig auswaschen, sintert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zusammen und nimmt die Farbe des rothen Phosphors an.

Ich habe eine zweite Substanz gefunden, welche, wie Iod, die Verwandlung des farblosen Phosphors unterhalb  $200^\circ C.$  bewirkt, nämlich Selen. Die Verhältnisse sind ganz dieselben, nur erfolgt die Veränderung nicht ganz so rasch.

#### §. 4.

Vergleicht man die Spannkräfte des farblosen Phosphors<sup>1)</sup>, die bei  $290^\circ C.$  bereits  $760^{\text{mm}}$  erreichen, mit denjenigen des rothen, welche bei  $358^\circ C.$  erst  $31^{\text{mm}}$  sind, und berücksichtigt das Ergebnis des vorigen Paragraphen, daß oberhalb  $300^\circ C.$  der flüssige farblose Phosphor nicht mehr dauernd bestehen kann, so scheint eine Folgerung unvermeidlich, welche im Gegensatze mit Allem steht, was das Verhalten der Körper zur Wärme bis jetzt ergeben hat. Es scheint möglich, den Phosphor von einer Stelle niede-

1) Schröter, Pogg. Ann. Bd. 81, S. 287.

rer Temperatur nach einer von höherer zu destilliren, also Wärme von niederer Temperatur in die von höherer zu verwandeln und gleichzeitig Arbeit zu gewinnen. Wir brauchen bloß unser Element im farblosen Zustande in eine evacierte Röhre einzuschließen, diese den Dämpfen des Benzoësäurehydrates oder im Oelbade einer Temperatur unter 300° C. zu unterwerfen und einen Theil derselben in die Dämpfe des Quecksilberjodids zu halten. Der farblose Phosphor wird gasförmig werden und müfste sich als rother an den heissern Stellen condensiren. Wenn wir darauf die Temperatur des leer gewordenen Theiles auf die gewöhnliche sinken lassen, wird der condensirte rothe Phosphor wieder langsam sich hier als farbloser ansammeln, und beliebig oft ließe sich der Vorgang wiederholen. Die Ausführung dieses Versuches ist so leicht, daß ich sie nicht unterlassen wollte. Eine etwas weite Glasmöhre wurde an dem zugeschmolzenen Ende mit einer engern rechtwinklig verbunden und erhielt an dem offenen Ende einen einwärts gehenden Tubulus zum Einsetzen eines Korkes angeschmolzen. Zwei solcher Röhren nahmen die evacierte cylindrische Röhre mit dem farblosen Phosphor auf, wie die Zeichnung Fig. 5 Taf. III darthut, und gaben den beiden Hälften derselben dauernd die Temperaturen 255° C. und 358° C. nachdem die eine Röhre mit Benzoësäurehydrat, die andere mit Quecksilberjodid beschickt worden war, und das Sieden dieser Substanzen durch Erwärmen im Sandbade unterhalten wurde. Der flüssige Phosphor konnte aus der Hälfte der evacierten Röhre, welche von den Dämpfen des Benzoësäurehydrats umspült war, nicht wegfließen, weil dieselbe etwas tiefer als die andere lag. Das oben angegebene Resultat stellt sich jedoch nicht ein: die heissere Hälfte bleibt vollständig leer, kein rother Phosphor setzt sich hier ab. Daraus folgt, daß der Phosphordampf in der Temperatur 358° C. eine höhere Spannkraft und Dichte, als sich aus dem rothen erzeugen kann, bleibend zu behalten vermag. Wir gewinnen in der That für die Temperaturen, welchen wir §. 2 den rothen Phosphor unterwarfen, viel höhere Spannkräfte und

Dichtigkeiten, wenn wir vom farblosen ausgehen und diesen in die evauirten Glasröhren Fig 1 Taf. III einschliessen.

I. Siedhitze des Quecksilberiodids 358° C.

a) Das Gläschen fasste bei 5° C.: 9,56 Grm. Wasser und wird, während es mit Kohlensäure gefüllt war, mit 0,1717 Grm. farblosen Phosphors beschickt. Es blieb 7 Minuten von den Dämpfen des Iodids ganz eingehüllt und wurde dann rasch herausgezogen. Der farblose Phosphor wurde durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der roth gewordene gewogen. Das Gewicht betrug 0,0435 Grm. Daher wog der farblos gebliebene Phosphor 0,1282 Grm. und füllte bei 358° C.: 9,658 Cubcent.

1 Liter dieses Dampfes wog also 13,274 Grm.

und die Spannkraft war  $4195^{\text{mm}} = 5 \text{ Atm. } 395^{\text{mm}}$ .

b) Das Gläschen fasste bei 5° C.: 19,162 Grm. Wasser und wurde mit 0,2002 Grm. farblosen Phosphors beschickt. Es blieb  $\frac{1}{2}$  Stunde den Dämpfen unterworfen. Der roth gewordene Phosphor wog 0,0555 Grm. Die Menge des farblos gebliebenen Phosphors betrug daher 0,1447 Grm. und nahm bei 358° C. als Dampf das Volumen 19,372 Cubikzentimeter ein.

Demnach wiegt das Liter dieses Dampfes 7,47 Grm.

und die Spannkraft ist  $2361^{\text{mm}} = 3 \text{ Atm. } 81^{\text{mm}}$ .

c) Inhalt des Gefäßes bei 5° C.: 14,001 Grm. Wasser. Gewicht des benutzten farblosen Phosphors: 0,2115 Grm. Das Gläschen blieb 1 Stunde in den Dämpfen  
Der roth gewordene Phosphor wog 0,115 Grm.

Daher beträgt der farblos gebliebene 0,0965 Grm. und nahm als Dampf von 358° das Volumen 14,12 Cubikezentimeter ein.

Das Liter wiegt also 6,834 Grm.

und die Spannkraft ist  $2160^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 640^{\text{mm}}$

d) Inhalt des Gläschen bei 5° C.: 8,205 Grm. Wasser  
Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,169 Grm.  
Dauer der Erhitzung 2 Stunden.  
Der roth gewordene Phosphor wog 0,125 Grm.

Der farblos gebliebene betrug daher 0,044 Grm. und nahm als Dampf von 358° C. das Volumen 8,248 Cubikcentimeter ein.

Das Liter wiegt also 5,335 Grm.

und die Spannkraft ist  $1686^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 166^{\text{mm}}$ .

e) Inhalt des Gläschens bei 17,7° C.: 19,224 Grm. Wasser.

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,292 Grm.

Dauer der Erhitzung 6½ Stunden.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,1873 Grm.

Der farblos gebliebene Phosphor beträgt daher 0,1047 Grm. und hatte als Dampf von 358° C. das Volumen 19,392 Cubikcentimeter.

Das Liter wog 5,399 Grm.

und die Spannkraft ist  $1706^{\text{mm}} = 2 \text{ Atm. } 186^{\text{mm}}$ .

## II. Siedhitze des Schwefels (447° C.).

Die Glasmännchen mit dem farblosen Phosphor waren nicht unmittelbar von den Dämpfen des Schwefels bespült, sondern befanden sich in einer anschließenden dünnwandigen, unten geschlossenen Cylinderröhre. Auf diese Weise konnten sie rasch herausgezogen werden, ohne dass Schwefel anhaftete, der sich an der Luft entzündet und dann einzelnen Theilen höhere Temperaturen gegeben hätte.

a) Inhalt des Gläschens bei 4° C.: 8,758 Grm. Wasser.

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2247.

Dauer der Erhitzung 5 Minuten.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,0892.

Daher wog der farblos gebliebene Phosphor 0,1355 Grm. und nahm bei 447° C. als Dampf das Volumen 8,852 Cubikcentimeter ein.

Das Liter dieses Dampfes wiegt daher 15,307 Grm.

und die Spannkraft ist  $5520^{\text{mm}} = 7 \text{ Atm. } 200^{\text{mm}}$ .

b) Inhalt des Gläschens bei 4° C. 8,518 Grm. Wasser.

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2073 Grm.

Dauer der Erhitzung ½ Stunde.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,1052 Grm.

b) Der farblos gebliebene Phosphor betrug demnach 0,1021 Grm. und nahm bei 447° C. als Dampf das Volumen 8,60 Cubikcentimeter ein.

Das Liter dieses Dampfes wiegt also 11,872 Grm.  
und die Spannkraft ist  $4281^{\text{mm}} = 5 \text{ Atm. } 481^{\text{mm}}$ .

c) Inhalt des Gläschens bei 4° C.: 8,507 Grm. Wasser.  
Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2015 Grm.  
Die Siedhitze dauerte  $\frac{1}{2}$  Stunde.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,107 Grm.

Daher wog der farblos gebliebene Phosphor 0,0945 Grm.  
und füllte als Dampf von 447° C. das Volumen 8,589 Cu-  
bikcentimeter.

Das Liter dieses Dampfes wiegt also 11,002 Grm.  
und die Spannkraft ist  $3968^{\text{mm}} = 5 \text{ Atm. } 168^{\text{mm}}$ .

d) Inhalt des Gläschens bei 4,7° C.: 8,527 Grm. Wasser.  
Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2015 Grm.  
Dauer der Erhitzung 2 $\frac{1}{4}$  Stunden.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,142 Grm.

Der farblos gebliebene Phosphor wog daher 0,0595 Grm.  
und nahm bei 447° C. als Dampf das Volumen 8,592 Cu-  
bikcentimeter ein.

Das Liter dieses Dampfes wiegt 6,925 Grm.  
und die Spannkraft ist  $2497^{\text{mm}} = 3 \text{ Atm. } 217^{\text{mm}}$ .

e) Inhalt des Gläschens bei 7° C.: 17,752 Grm. Wasser.  
Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,175 Grm.  
Dauer der Erhitzung 6 Stunden.

Der roth gewordene Phosphor wog 0,0496 Grm.

Der farblos gebliebene Phosphor betrug also 0,1254 Grm.  
und hatte als Dampf von 447° C. das Volumen 18,001 Cu-  
bikcentimeter.

Das Liter Dampf wiegt 6,966 Grm.  
und die Spannkraft ist  $2512^{\text{mm}} = 3 \text{ Atm. } 232^{\text{mm}}$ .

### III. Siedhitze des Schwefelphosphors (530° C.)

Inhalt des Gläschens bei 14° C.: 8,146 Grm. Wasser.

Gewicht des benutzten farblosen Phosphors 0,2026 Grm.

Dauer der Erhitzung 2 $\frac{1}{2}$  Stunden.

Gewicht des roth gewordenen Phosphors 0,037 Grm.

Daher wog der farblos gebliebene Phosphor 0,1656 Grm., und nahm als Dampf von 530° C. das Volumen 8,281 Cubikzentimeter ein.

Das Liter Dampf wiegt 19,998 Grm.

Die Spannkraft ist  $8044^{\text{mm}} = 10 \text{ Atm. } 444^{\text{mm}}$ .

Der farblose Phosphor nimmt in den evakuirten Glasrörchen, nachdem die erhöhte Temperatur eingetreten ist, zum Theil den gasförmigen Zustand an und besitzt darin wahrscheinlich im ersten Augenblicke eine Dichte und Spannkraft gemäss dem Gesetze, das unterhalb der Verwandlungs temperatur 220° C. für die Dampfsbildung desselben nachgewiesen werden kann. Der flüssig gebliebene Theil geht in den rothen Zustand über, steigert, wenn die Menge bedeutend ist, durch die Wärmeentwickelung die Temperatur beträchtlich über die der Umgebung, und giebt eine noch höhere Dichtigkeit und Spannkraft dadurch dem Dampfe. Ich habe absichtlich in den Versuchsreihen keine grossen Quantitäten farblosen Phosphors benutzt, so dass, wahrscheinlich schon für die Gläschchen  $\alpha$ , welche die kürzeste Zeit: nämlich 7, bezüglich 5 Minuten in den Dämpfen blieben, der Unterschied der Temperaturen unbeträchtlich war. Jedenfalls wird derselbe in den übrigen Fällen klein gewesen seyn. Die Versuche zeigen, dass die zuerst angenommene Dichte und Spannkraft des Dampfes unbeständig sind, und unter Absatz von rothem Phosphor sich fortwährend vermindern. Erst nach ungefähr zwei Stunden tritt das stabile Maximum ein; es nimmt mit der Temperatur langsam zu, und ist immer bedeutend grösser wie dasjenige, welches bei dem nämlichen Wärmegrade aus dem rothen Phosphor sich entwickelt. In diesem Verhalten haben wir den Grund gefunden, weshalb der Phosphor nicht von einer kältern Stelle nach einer wärmern verflüchtigt werden kann. Den allmähllichen Absatz des rothen Phosphors aus dem Dampfe kann man deutlich beobachten, indem er einen gleichmässigen Ueberzug der Innenvand erzeugt, und die Durchsichtigkeit des Gläschens fortwährend vermindert. Dadurch unterscheidet sich der

später abgesetzte rothe Phosphor von dem zuerst entstandenen, welcher aus den Tropfen des flüssig gebliebenen Theiles hervorgeht und in deren Gestalt erstarrt.

Eine gröfsere Quantität farblosen Phosphors wurde in einer Glasröhre mit dem Manometer, der Luftpumpe und einem Entwicklungsapparate für Wasserstoff in Verbindung gesetzt, und verschiedenen Druckkräften dieses Gases, welche bis auf 4 Atmosphären stiegen; unterworfen. Sie gerieth stets beim Erhitzen über der freien Flamme in lebhaftes Sieden. Die Dampfbildung erfolgt schneller, wie die Umwandlung, welche unter starker Röthung gleichzeitig sich einstellte. Die Siedetemperaturen unter verschiedenem Drucke wurden nicht bestimmt, da sie durch die Wärmeentwicklung keine lange Beständigkeit bewahren können.

Ich habe keinen Versuch versäumt, der eine Prüfung der Folgerungen, welche aus den Ergebnissen der evakuirten Glasrörchen gezogen wurden, gestattete. Nach den Resultaten der Gläschchen *d* und *e* in der Versuchsreihe I dieses Paragraphen beträgt das Gewicht des Liters Dampf, der bei 358° C. das stabile Maximum der Dichte angenommen hat, im Mittel 5,367 Grm., ist also gröfsier wie dasjenige, welches der Dampf, der aus rothem Phosphor von 447° C. hervorgeht, erreicht, und welches die Gläschchen *a* und *b* der Versuchsreihe III des zweiten Paragraphen im Mittel zu 4,538 Grm. bestimmten. Sind diese Zahlen richtig, so lässt sich der Dampf, den rother Phosphor bei der Siedhitze des Schwefels erzeugt, bis auf 358° C. oder fast um 90° C., abkühlen, ohne den Aggregatzustand zu ändern. Die Siederöhren (Fig. 5 Taf. III) verificiren leicht diesen Schluss. Als die leere Hälfte der evakuirten Glasröhre zuerst von den Dämpfen des Quecksilberiodids, die andere mit dem rothen Phosphor sodann von denen des Schwefels umgeben wurde, blieb erstere ohne irgend einen Absatz von Phosphor, wie lange auch der Versuch dauerte. Erst nach dem Erkalten findet man einige Tröpfchen farblosen Phosphors, welche sich nun aus dem Dampfe niederschlagen.

Ganz direct würden sich die Spannungsverhältnisse des

Phosphordampfes feststellen lassen, wenn wir über eine Flüssigkeit verfügen, welche gegen denselben so indifferent wie Quecksilber in Bezug auf die gewöhnlichen Gase wäre, um daraus ein Manometer herzustellen. Ich habe keine Substanz gefunden, welche diesen Ansprüchen vollkommen genügt und für quantitative Messungen geeignet wäre. Allein im geschmolzenen reinen Wismuth liegt ein Körper vor, welcher bei keiner Temperatur mit dem Phosphordampf sich chemisch verbindet, und denselben nur langsam und in geringer Menge aufzulösen vermag. Mit dieser Flüssigkeit lassen sich die Resultate der obigen Versuchsreihen anschaulich machen.

Eine Glasröhre, wie Fig. 6 Taf. III, endigte mit dem kürzern Schenkel in eine kleine Kugel, welche zur Aufnahme des rothen Phosphorpulvers diente. Die Schenkel selbst wurden mit Wismuthstückchen in solcher Menge versehen, dass sie geschmolzen den U-förmigen Theil derselben ausfüllten. Der längere Schenkel stand mit dem Quecksilber-Manometer, der Luftpumpe und einem Entwickelungsapparate für Wasserstoff in Verbindung. Die ganze Röhre endlich war von einem cylindrischen Proberglae umgeben, in welchem Schwefel bis zum Sieden gebracht wurde. Vor der Erwärmung hatte die Evacuirung der Röhre stattgefunden. Sowie die aufsteigenden Dämpfe des Schwefels die kleine Kugel berührten, drückte der Dampf des Phosphors das Wismuth, welches unterdessen geschmolzen war, herab und stieg in dem langen Schenkel auf. Durch allmäßliches Einlassen von Wasserstoffgas und Verlängerung der Quecksilbersäule des Manometers lässt sich der Druck im Innern verstärken und beobachten, wann der Phosphordampf die Wismuthsäule des engern Schenkels nicht mehr herabzubewegen vermag. Dieser Stillstand erfolgte bei etwa  $1\frac{1}{4}$  Atm., also bevor die Spannung von 2 Atm.  $116^{\text{mm}}$ , welche die Versuchsreihe des zweiten Paragraphen ergeben, eingetreten war. Der Unterschied wird von der Absorption des Phosphordampfes durch das geschmolzene Wismuth bedingt seyn. Es ließ sich nun hübsch zeigen, dass trotz des Still-

standes der Vergasung der Dampf nicht die Dichte erreicht hatte, welche er bei der gegebenen Temperatur anzunehmen fähig ist. Denn der Druck des Wasserstoffgases konnte bis auf  $3\frac{1}{2}$  Atm. gesteigert werden, ehe der kurze Schenkel und die kleine Kugel sich vollständig mit Wismuth füllten. Wurde der Druck wieder allmählich vermindert, so erfolgte erst bei  $1\frac{1}{2}$  Atmosphäre eine wahrnehmbare, sehr langsame Dampfbildung des rothen Phosphors.

### §. 5.

Um den rothen Phosphor, der keine Spur einer Krystallisation zeigt, in Krystallen zu erhalten, ließ ich ihn zunächst langsam aus dem gasförmigen Zustande entstehen. Wenn wir in der Siedröhre (Fig. 5 Taf. III), welche die Hälfte der evakuirten Glasröhre mit dem rothen Phosphorpulver enthält, den Dämpfen des Schwefels die des Schwefelphosphors ( $530^{\circ}$ ) substituiren, so condensirt sich in der andern Hälfte, wenn sie auf  $358^{\circ}$  C. sich befindet, der Dampf sogleich als rother Phosphor. Derselbe bildet bei dieser Temperatur einen zusammenhängenden, braunrothen, harten Ueberzug des Glases von muschligem Bruche, dessen Dichte 2,19 bei  $11^{\circ}$  C. so gut wie identisch mit derjenigen des rothen Pulvers war. Wird in dieser Hälfte das Quecksilberiodid durch Schwefel ersetzt, so erzeugen sich außer dem amorphen Phosphor rothe Höcker und Warzen, welche bei starker Vergrößerung aus feinen nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt erschienen. Es gelang mir nicht, auf diesem Wege gröfsere bestimmbare Krystalle zu erhalten.

Ich verließ ihn bald, da ich eine Substanz antraf, welche den rothen Phosphor löst und in Krystallen absetzt. Als ich nämlich nach einer Flüssigkeit suchte, welche gegen den Phosphordampf im Manometer die Rolle des Quecksilbers übernehmen könne, richtete ich meine Aufmerksamkeit auf diejenigen Metalle, welche niedrige Schmelzpunkte besitzen, und von denen keine chemischen Verbindungen mit dem Phosphor vorliegen. Unter andern wurde Blei mit Phosphor in eine evakuirte Glasröhre eingeschlossen und der

**Glühhitze unterworfen.** Die Oberfläche des Bleies zeigte sich an einigen Stellen nach dem Erkalten mit metallglänzenden schwarzen Krystallblättchen bedeckt, in denen ich nach dem Auflösen in Salpetersäure reinen Phosphor erkannte.

Auf folgende Weise lassen sich diese Krystalle leicht und in großer Menge gewinnen. Eine schwerflüssige weite Glasröhre, welche an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem andern ausgezogen ist, wird, während Kohlensäure durchströmt, mit soviel farblosem Phosphor beschickt, daß er etwa  $\frac{1}{4}$  des inneren Raumes ausfüllt. Die Bleistücke nehmen den Rest der Röhre ein, welche durch die Pumpe von Gas und Wasser zu befreien und zuzuschmelzen ist. Da der Phosphordampf bei der Erhitzung, welche nötig wird, bedeutende Spannkräfte gewinnt, so kommt die Glasröhre in die Axe eines eisernen Rohres, auf dessen Enden Deckplatten aufgeschraubt werden können, und der Zwischenraum wird mit eingestampfter gebrannter Magnesia ausgefüllt. Das eiserne Rohr, welches ich benutze, ist 20<sup>cm</sup> lang und hat 6<sup>cm</sup> als Durchmesser. Es ist viel weiter, wie das oben bei den Schmelzversuchen des Arsons und Phosphors erwähnte, da die Temperatur jetzt nicht so hoch werden soll. Zur Erwärmung dienten 5 Bunsen'sche Gasbrenner, deren Flammen allmählich verstärkt wurden. Die Erhitzung muß längere Zeit: 8 bis 10 Stunden, unterhalten werden.

Der Phosphor erscheint in schönen, stark metallglänzenden, schwarzen, an der Luft unveränderlichen Krystallblättern auf der Oberfläche des Bleies. Dieselben erreichen oft die Länge mehrerer Linien und sind dann wie Tulpenblätter gebogen. Sie sind immer sehr dünn; die dünnern lassen noch gelbrothes Licht durch, die dünnsten sind nicht schwarz, sondern roth. Sehr häufig erscheinen sie quer gegen ihre Längsrichtung gestreift und leicht nach diesen Streifen trennbar. Es sind Aneinanderlagerungen schmaler prismatischer Krystalle. Niemals habe ich an diesen Blättern Winkel beobachtet. Sie können daher nicht zur Messung benutzt werden, zeigen aber die physikalischen

Eigenschaften dieser Modification, insbesondere den schönen Metallglanz am besten.

Das Blei wird durch die Aufnahme des Phosphors bedeutend schwerflüssiger. Um die Krystallblätter in großer Menge zu erhalten, ist es zweckmäßig, solche Bleistücke zu benutzen, welche schon einmal in einer Röhre gedient haben. Dieselben schmelzen, wenn die Glühhitze nicht zu groß wird, nicht mehr zu einem Klumpen, sondern erweitern bloß mit Beibehaltung ihrer Gestalt und bieten für die Krystallisation eine große Oberfläche dar. Von dem untersten Theile der Glasröhre, welcher am heisesten wird, destillirt der Phosphor nach dem obersten. Es ist zweckmäßig, die eiserne Röhre während der Erhitzung von Stunde zu Stunde etwas zu drehen und so allen Theilen einmal die höchste Temperatur zu geben. Am Schlusse verweilt die Röhre dann in der letzten Lage mehrere Stunden. Wird diese Drehung unterlassen, so bleibt der Phosphor, der anfangs die höchsten Stellen einnimmt, hier unverändert im rothen amorphen Zustande liegen und kommt nicht mit dem Blei in Berührung. Die schönsten und größten Krystallblätter finden sich in den mittleren Zwischenräumen der Bleistücke.

Das Blei enthält übrigens den krystallisierten Phosphor auch in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen, ohne daß man beim Zerschneiden denselben erkennen kann. Er läßt sich isoliren, wenn verdünnte Salpetersäure von der Dichte 1,1 in der Kälte mehrere Tage auf das Blei einwirkt. Ich bringe die Stücke auf ein mit feinen Löchern versehenes Porzellansieb, das an der Oberfläche der verdünnten Säure aufgestellt ist. Das Blei wird viel rascher aufgelöst, wie der Phosphor, welcher als elektronegativer Körper geschützt bleibt. Die schwerere Lösung des salpetersauren Bleioxydes senkt sich auf den Boden, und die freiwerdenden Phosphorkristalle fallen ebenfalls dahin. Sie werden nach dem Abwaschen einige Zeit mit kochender concentrirter Salzsäure behandelt, welche, indifferent gegen den Phosphor, bloß das anhängende Bleioxyd und noch etwas Blei entfernt. Absolut

frei von Blei lassen sich diese Krystalle nicht herstellen. Man findet immer noch einige Spuren dieses Metalles, wenn man sie in erwärmer Salpetersäure löst, und die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. War das Blei gewöhnliches käufliches, so enthalten sie auch eine Spur Phosphorkupfer. Unter dem Mikroskope erscheinen diese Krystalle, soweit die blosse Beobachtung dies erkennen lässt, als kleine Rhomböeder von beinahe rechten Winkeln, so dass sie dem Würfel sich nähern. Sie sind also wahrscheinlich mit Arsen, Antimon, Wismuth isomorph. Leider wird eine Winkelmessung an ihnen nicht möglich, und bis jetzt habe ich trotz vieler Mühe keine Krystalle gewinnen können, welche dieser Anforderung genügen.

Wir kennen jetzt einen metallischen Phosphor, der amorph in der Schötter'schen, krystallisiert in der neuen Modification auftritt, und einen nichtmetallischen, den von Brandt entdeckten. In dem neuen Zustande weicht unser Element in seinen Eigenschaften noch mehr vom farblosen Phosphor ab, wie in dem amorphen. Niemand kann in diesen starkglänzenden, schwarzen, metallischen, an der Luft unveränderlichen Krystallblättern dieselbe chemische Substanz vermuten. Sie besitzen eine höhere Dichte, wie der amorphe Phosphor. Ich bestimmte dieselbe an den Blättern, welche ich von der Oberfläche des Bleies gesammelt hatte, bei der Temperatur 15,5° C. zu 2,34. Dieselbe Zahl liefern die aus dem Innern des Bleies isolirten Krystalle, nach dem der kleine Gehalt an Blei bestimmt und in Abrechnung gebracht worden war. Das Atomvolumen des krystallisierten metallischen Phosphors erhält daher die Zahl  $\frac{31}{2,34} = 13,25$ .

Für das krystallisierte Arsen schwanken die Angaben über die Dichtigkeit sehr. Die folgenden entnehme ich dem Handbuche von Gmelin: 5,628 (Karsten), 5,672 (Herapath), 5,76 (Lavoisier), 5,959 (Guibourt). Die von Herapath gefundene Dichte 5,67 giebt genau das Atomvolumen des krystallinisch metallischen Phosphors:

$$\frac{75}{5,67} = 13,25.$$

Das Arsen besitzt auch einen amorphen metallischen Zustand, worauf schon Berzelius<sup>1)</sup> aufmerksam machte. Man erhält ihn, wenn der Dampf desselben rasch erkalte. Wird nämlich Arsen im Wasserstoffstrom sublimirt, so setzt es sich in spröden, schwarzgrauen Krusten von muschligem Bruche ab, welche beim Erhitzen vor der Verflüchtigung wahrscheinlich unter Wärmeentwicklung eine hellgraue Farbe annehmen und krystallinisch werden. Nirgends finde ich die Dichte dieses amorphen Zustandes angegeben. Ich fand sie für ganze Stücke der Krusten bei 17° C.: 4,69, und für das Pulver: 4,72, also beträchtlich kleiner, wie die des krystallisierten Arsens.

Der amorphe metallische Phosphor geht ebenfalls, wenn er im fein zertheilten Zustande lange Zeit einer hohen Temperatur unterworfen bleibt, ohne die Einwirkung eines Lösungsmittels in die krystallinische Modification über. Ich beobachtete dies an rothem Pulver, welches über 8 Stunden in meinen Versuchen der Siedhitze des Schwefels unterworfen gewesen war. Es hat bleibend die schwarzviolette Farbe der aus Blei ausgewaschenen Krystalle und dieselbe Dichte 2,33 angenommen. Eine krystallinische Structur ist jedoch nicht daran zu erkennen.

Das elektrische Leitungsvermögen des metallischen Phosphors ist gering, wenn es mit dem der gewöhnlichen Metalle verglichen wird, aber sehr groß, wenn es dem des farblosen Phosphors, der zu den Isolatoren gehört, gegenübersteht. Genaue Messungen sind kaum möglich wegen der Schwierigkeit, eine innige Berührung mit den Leitern des Schließungsbogens herzustellen. Krystallisiert wird der metallische Phosphor wahrscheinlich besser leiten als amorph; doch ist der Unterschied nicht so groß, daß er schon bei roher Prüfung sich geltend macht.

Von Interesse sind die Dampfverhältnisse des krystallisierten metallischen Phosphors. In dieser Modification ist unser Element noch schwerflüchtiger, wie in der amorphen.

1) Pogg. Ann. Bd. 61 S. 7.

Als dieselbe, in einer evakuirten Röhre eingeschlossen, den Dämpfen des Quecksilberbromids (324° C.) unterworfen wurde, während ein Theil der Röhre hervorragte und kalt blieb, waren keine farblosen Tröpfchen zu bemerken. Sie entstanden aber in der Siedhitze des Quecksilberiodids (358° C.). Bei allen Temperaturen ist das Maximum für die Dichte und Spannkraft des Dampfes, welches sich aus der neuen Modification bildet, beträchtlich kleiner, wie dasjenige, welches aus der amorphen hervorgeht. Ich habe mich darauf beschränkt, diese Thatsache für die Siedepunkte des Schwefels (447° C.) und des Schwefelphosphors (530° C.) festzustellen.

#### I. Siedhitze des Schwefels (447° C.)

Inhalt des Gläschens bei 9° C.: 9,698 Grm. Wasser

Gewicht des benutzten krystallinisch-metallischen Phosphors 0,3225 Grm.

Dauer der Erhitzung 4 Stunden.

Der entstandene farblose Phosphor wog 0,025 Grm. und nahm als Dampf bei 447° das Volumen: 9,715 Cubikcentimeter ein.

Demnach wiegt das Liter Dampf von 447° C.: 2,573 Grm., und die Spannkraft ist 928<sup>mm</sup> = 1 Atm. 168<sup>mm</sup>.

#### II. Siedhitze des Schwefelphosphors (530° C.)

	a	b
Inhalt der Gläschchen bei 16° C.: . . .	7,66 Grm.	7,522 Grm. Wasser
Gewicht des benutz- ten kryst. metall. P.	0,137 Grm.	0,1235 Grm.
Dauer der Erhitzung	$1\frac{1}{4}$ Stunde	$1\frac{1}{4}$ Stunde
Der unverändert ge- blieb. P. wog: . .	0,0577 Grm.	0,0455 Grm.
Daher wiegt der ent- standene farbl. P.	0,0793 Grm.	0,0790 Grm.

und hat als Dampf von 530° das Vo- lumen . . . . .	7,776 Cubcent.	7,641 Cubcent.
1 Liter Dampf wiegt daher . . . . .	10,198 Grm.	10,338 Grm.
und die Spannkraft beträgt . . . . .	4101 <sup>mm</sup>	4158 <sup>mm</sup>
	= 5 Atm. 301 <sup>mm</sup>	= 5 Atm. 358 <sup>mm</sup>

In dem Manometer (Fig. 6 Taf. III) aus geschmolzenem Wismuth habe ich die gefundenen Spannkräfte, wie beim amorphen Phosphor verificirt. Es wurde ganz wie früher verfahren. Als der Druck des Wasserstoffgases noch unter einer Atmosphäre war, vermochte der Phosphordampf von der Temperatur 447° C. die Wismuthsäule des kürzern Schenkels nicht mehr hinabzudrücken. Er ertrug aber, ehe die Condensation zu rothem Phosphor eintrat, eine Spannung, die drei Atmosphären überstieg.

Stellen wir für die benutzten Temperaturen die gefundenen Maxima der Dampfspannungen, die aus den verschiedenen Zuständen unseres Elementes hervorgehen, übersichtlich zusammen:

#### Maxima der Spannkräfte.

	230° C. 514 <sup>mm</sup> (Schr.)	358° C. labil > 4195 <sup>mm</sup> stabil 1696 <sup>mm</sup>
1) Nichtmetall. gewöhnl. P.	0 <sup>mm</sup>	31,5 <sup>mm</sup>
2) Amorpher metall. P.	0 <sup>mm</sup>	unbestimmbar
3) Krystall. metall. P.	0 <sup>mm</sup>	
	447° C. labil > 5520 <sup>mm</sup> stabil 2504 <sup>mm</sup>	530° C. 8044 <sup>mm</sup> 6139 <sup>mm</sup> 4130 <sup>mm</sup>
1) Nichtmetall. gewöhnl. P.	1636 <sup>mm</sup>	
2) Amorpher metall. P.	928 <sup>mm</sup>	
3) Krystall. metall. P.		

Der Phosphor dürfte der erste Körper seyn, bei dem solche Verschiedenheiten seiner Dampfspannungen festgestellt sind. Gay-Lussac<sup>1)</sup> und in der neuesten Zeit Regnault<sup>2)</sup> haben mit der größten Sorgfalt die Maxima der

1) *Annales de chim. de phys.* S. II T. 70, p. 419.

2) *Mémoires de l'académie des sciences*, T. XXVI, d. 751.

Dampfspannungen gemessen, welche bei derselben Temperatur ein Körper giebt, je nachdem er flüssig oder fest ist, und vermochten keinen Unterschied in der Grösse zu finden. Eis und flüssiges Wasser z. B. erzeugen in Temperaturen unterhalb  $0^{\circ}$  C. dieselben Spannkkräfte im Vacuum des Barometers.

Beachtungswert scheint mir der Umstand zu seyn, dass der Dampf, welcher aus dem farblosen Phosphor hervorgeht, jene stabile Dichte und Spannkraft in Berührung mit der amorphen metallischen Modification unsers Elementes, die doch eine viel geringere erzeugt, behauptet. Nach der neuern Auffassung über die Verdampfung, welche namentlich von Clausius<sup>1)</sup> entwickelt wurde und so sehr für sich einnimmt, dauert in einem Raume von constanter Temperatur, welcher von einer flüchtigen Substanz und ihrem Dampfe ausgefüllt ist, der Proces der Dampfbildung fort, auch nachdem das Maximum der Dichte und Spannkraft eingetreten ist. In der Zeiteinheit werden nämlich jetzt ebenso viel Moleküle von der Oberfläche in den Dampfraum geschleudert, als dieselbe aus der Zahl der von dort an kommenden zurückhält. Nach dieser Auffassung muss der metallische Phosphor unter den Spannungen, welche wir oben als Maxima kennen gelernt, zu verdampfen fortfahren. Das Emissionsvermögen seiner Oberfläche (es sey mir dieser Ausdruck der Kürze wegen gestattet!) ist aber bereits bei dem Maximum, welches sich aus ihm selbst entwickelt (§. 2), dem Absorptionsvermögen gleich. Da letzteres bei grösserer Dichtigkeit des Dampfes entsprechend wächst, so kann eine solche auf die Dauer an dieser Oberfläche nicht bestehen. Ich versuche zunächst nicht, die Schwierigkeit, welche sich hier der Theorie bietet, aus dem Wege zu räumen. Ich habe mich darauf beschränkt, die Thatsache festzustellen, dass der Dampf aus dem farblosen Phosphor bei  $447^{\circ}$  C. auf kein niedrigeres stabiles Maximum der Dichte und Spannung sinkt, wenn er mit dem krystallisierten me-

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 361.

tallischen Phosphor, wie wenn er mit dem amorphen in Be-  
rührung steht. Zu dem Ende beschickte ich ein Glasröhren  
mit krystallisirtem metallischem Phosphor und soviel farblo-  
sem, daß die Menge des letztern etwas weniger betrug, wie  
diejenige, welche zur Herstellung der stabilen Dampfspan-  
nung in dem bekannten Volumen nöthig war. Die Glasröhre  
blieb 6 Stunden den Schwefeldämpfen unterworfen. Sie  
enthalt nach dem Erkalten die benutzte Menge des farb-  
losen Phosphors, und die Oberfläche des krystallisirten war  
ebenfalls im Aussehen unverändert.

### §. 6.

Vor etwa drei Jahren zeigte mir Geissler in Bonn  
Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten, in denen  
er gewöhnlichen Phosphor nach der Evacuirung einge-  
schlossen und durch den elektrischen Funken in rothen  
verwandelt hatte. Der letztere bildete einen festanliegen-  
den Ueberzug der Innenwand, welcher da, wo er hinrei-  
reichend dünn war, die Farbe und den Glanz des Goldes  
besaß. Als ich in diesem Winter dem Phosphor meine  
Aufmerksamkeit zuwandte, interessirte mich natürlich diese  
Thatsache sehr, und ich suchte sie etwas näher kennen  
zu lernen.

Um die Umwandlung zu erhalten, ist der Phosphor in  
Dampf überzuführen und der Funke hindurchzuleiten. Glas-  
kugeln von 6 bis 8 Centim. Durchmesser besaßen zwei  
eingeschmolzene Platindrähte, welche für den Funken die  
Schlagweite von einigen Millimetern zwischen sich ließen.  
Sie erhielten soviel farblosen Phosphor, daß derselbe voll-  
ständig bei der benutzten Temperatur verdampfen konnte,  
und wurden nach der Evacuirung zugeschmolzen. Ich durfte  
die Siedhitze des Benzoësäurehydrats ( $255^{\circ}$  C.) in diesen  
Versuchen nicht überschreiten, da höhere Temperaturen mein  
Glas so leitend machten, daß kein Funken mehr entstand.  
Die Kugel lag in einem großen Glaskolben, in welchem  
Benzoësäurehydrat siedend erhalten wurde, und die Platindrähte  
waren mittelst ihrer hervorragenden Enden in den  
Schließungsbogen des Inductionsstromes aufgenommen. Nur

schwache Entladungen, wie sie der kleine Ruhmkorff'sche Apparat giebt, konnten längere Zeit hindurch geleitet werden. Bei den stärkeren kommt der negative Draht zum Glühen und verbindet sich unter Abschmelzen mit dem Phosphor. Will man starke Funken anwenden, so ist das Platin durch leitende Kohle zu ersetzen. Jeder Funke bewirkt die Ablagerung einer Quantität amorphen Phosphors auf die Innenwand. Dieselbe besitzt im Anfange eine schöne goldgelbe Farbe, wird aber bei zunehmender Dicke rothbraun. Da bei 255° C. der rothe Phosphor keine wahrnehmbare Spannkraft besitzt, so entleert sich, wenn die Entladungen längere Zeit, etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, unterhalten werden, die Kugel so, daß das negative Licht auf weite Strecken den betreffenden Draht umspült, ganz wie in den Geissler'schen Röhren mit sehr verdünnten Gasen.

Der rothe Phosphor setzt sich an alle feste Gegenstände im Innern der Glaskugel ab, und umhüllt namentlich sehr stark die Platindrähte selbst, da wo die Oberfläche von der leuchtenden Entladung nicht mehr berührt wird und auf niedriger Temperatur bleibt. Gewöhnlich bildet sich an der äußersten Spitze des positiven Drahtes ein starker Pinsel von Phosphorfäden, während der negative Pol auf dem äußersten Ende, welches von der heißen magnetischen Hülle umgeben ist, frei bleibt und erst jenseit dieser Stelle einen Bart von Phosphoraaren erhält (Fig 7 Taf. III). Niemals habe ich den rothen Phosphor im Innern des Dampfraumes entstehen und als feinzertheiltes Pulver herabfallen gesehen.

Treten auf den Platindrähten bloße elektrische Spannungen auf, kommt es nicht zur leuchtenden Funkenentladung, so findet, wie lange jene auch dauern, kein Uebergang des farblosen Phosphors statt. Je mehr die Lichtintensität des Funkens durch Schwächung des Inductionsstromes herabgedrückt wird, desto langsamer erfolgt die Verwandlung. Als ich einen mit destillirtem Wasser getränkten Faden einschaltete, dauerten die Entladungen des Inductionsapparates gegen 10 Minuten, ehe der Ueberzug

des Glases merklich wurde. Es liegt daher die Vermuthung nahe, daß die Umwandlung durch die Einwirkung des Lichtes erfolge, wie ja auch der feste und flüssige farblose Phosphor durch dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam geröthet werden.

Um hierüber Auskunft zu erhalten, unterwarf ich eine Glasröhre, welche von den Dämpfen des Benzoësäurehydrats umspült war und den Phosphor blos dampfförmig enthielt, den Sonnenstrahlen, die ich durch Linsen concentrirte. Allein es trat keine Aenderung ein, kein rother Phosphor setzte sich ab.

Bedingte die Lichtstrahlung des Funkens die Umwandlung des Phosphordampfes auf der Innenwand der Kugel und der Oberfläche der innern Gegenstände, so müssen die Stellen unbedeckt bleiben, auf welche dieses Licht nicht fallen kann. Das Ende des einen Drahtes wurde daher mit einer senkrecht stehenden Platinplatte, die kreisförmig und concentrisch war, versehen, und zwischen dem Mittelpunkte derselben und der Spitze des andern Drahtes der Funke hervorgerufen. Der rothe Phosphor lagerte sich auf den Rand der Hinterseite der Platte, welchen das Funkenlicht nicht treffen konnte, sowie auf die Theile des Glases ab, welche die Platte als Schirm gegen das Licht schützte.

Die Ablagerung des rothen Phosphors geht am stärksten an den Gegenständen, welche dem Funken zunächst liegen, wie an den Poldrähten selbst, und dann an den obersten Theilen der Glaskugel vor sich. Sie erfolgt am langsamsten an der untern Wandung. Wenn die Schicht des amorphen Phosphors dort bereits rothbraun und un durchsichtig geworden ist, tritt sie hier, obgleich die Stelle in derselben Entfernung vom Funken sich befand, noch gelb und durchscheinend auf. Die Phosphordämpfe, welche zur Leitung der Entladung gedient haben, sind sehr stark erhitzt und steigen in der kältern Umgebung auf. Alle Gegenstände, welche von diesem aufsteigenden Dampfstrome berührt werden, überziehen sich am stärksten mit rothem

**Phosphor.** Die Abkühlung von der hohen Temperatur auf die der Umgebung (255° C.) erfolgt erst hier, da erst diese feste Massen die Ableitung der Wärme vermitteln können.

Wenn der elektrische Funke bloß dadurch die Umwandlung bewirkt, daß er den Phosphordampf bis zum Glühen bringt und wenn bei der Abkühlung ein Theil stets den metallischen Zustand annimmt, so wird diese Wirkung auch ohne Funken erzielt werden können. Ich habe auf zwei verschiedenen Wegen den elektrischen Funken zu ersetzen vermocht. Ein Porcellanrohr stand an dem einen Ende in Verbindung mit einer kleinen tubulirten Retorte, welche farblosen Phosphor enthielt. Durch den Tubulus ging eine Glasmöhre bis auf den Boden der Retorte und führte außerhalb zu einem Entwickelungsapparate für Wasserstoffgas, welcher mit einem Hahne versehen war. Die Hälfte des Porzellanrohres, an welche der kurze Hals der Retorte angefügt war, lag horizontal in einem gutziehenden Windofen; die andere herausragende Hälfte war umgeben von einem eisernen Siederohre, das ähnlich, wie die Fig. 5 Taf. III gezeichneten, an jedem Ende einen einwärts gehenden Tubulus besaß, und in welchem Quecksilber zum Sieden gebracht wurde. An das Porzellanrohr fügte sich endlich eine längere Glasmöhre, welche unter Wasser mündete. Als das Porzellanrohr zur Hälfte weißglühte, zur Hälfte auf der Siedhitze des Quecksilbers sich befand, wurde der Phosphor in der Retorte zum Sieden gebracht und der Dampf mittelst des Wasserstoffstromes durch das Röhrensystem getrieben. Der bei weitem größte Theil setzte sich im Glasmöhre farblos ab; daneben bildete sich aber ein dünner, gleichmässiger, rother Ueberzug in der Hälfte des Porzellanrohres, welches die Temperatur der Quecksilberdämpfe besaß; dieser rothe Ueberzug setzte sich noch in dem Glasmöhre eine Strecke fort. Der Versuch zeigt, daß, wenn Phosphordampf von der Weißglühhitze erkaltet, ein Theil hierbei sich als metallischer Phosphor verhält, d. h. seine latente Wärme abgibt, als wenn die Maxima der Span-

nungen und Dichte, wie sie der metallische Phosphor entwickelt, allein beständen und keine höhern möglich wären. Die Thatsache wird keineswegs neu, sondern in den Phosphorfabriken sehr bekannt seyn. Wenn aus der weifs-glühenden Retorte, in der die Kohle unser Element reducirt, der Dampf desselben überdestillirt, so condensirt sich in der Vorlage und in den Röhren neben dem farblosen stets rother Phosphor.

Ich habe auch in möglichst schwerflüssigen evaucirten Glasröhren den farblosen Phosphor eingeschmolzen, dieselben, von Sand umgeben, in hessischen Tiegeln bis zur höchsten Glühhitze, welche das Glas ertragen konnte, gebracht und darauf erkalten lassen. Hier war jedoch nur eine Spur rothen Phosphors entstanden, die sich in einer gelblichen Färbung der condensirten Tropfen äuserte.

Lehrreicher ist der zweite Weg, den ich eingeschlagen habe. Aus gutleitender Kohle wurde ein Cylinder 6<sup>cm</sup> lang 5<sup>mm</sup> dick hergestellt, und sein Durchmesser auf einer Strecke der Mitte von 20<sup>mm</sup> durch Abschaben möglichst verringert. Die dicken Enden umfassten Klemmschrauben von Stahl, die mir in einer früheren Untersuchung gedient haben und Pogg. Ann. Bd. 84, Fig. 1 Taf. I abgebildet sind. Dicke, sich federnde Platindrähte fügten sich in Löcher der Klemmschrauben und gestatteten, das Ganze in eine Glaskugel einzuschmelzen. (Fig. 8 Taf. III.) Schwächt man den mittleren Theil der Kohle im Durchmesser soweit, als es wünschenswerth ist, so wird derselbe zerbrechlich und läfst sich nicht mehr handhaben. Daher geschah die Einschmelzung, als die Kohle noch hinreichend stark war und dann wurde in der Mitte ein Abbrennen derselben eingeleitet. Die Kugel stand zu dem Ende in Verbindung mit der Luftpumpe, konnte evaucirt und mit Sauerstoffgas gefüllt werden. Ein galvanischer Strom brachte die dünne Strecke der Kohle zum Rothglühen und dadurch zum Verbrennen. Durch Zuführung und Wegnahme der Gase mittelst der Pumpe, ließ sich letzteres regeln und die gewünschte Dünne herstellen. Die Kugel wurde wieder mit so viel farblosen Phosphors beschickt,

dafs derselbe hei  $255^{\circ}$  C. vollständig verdampfen konnte, und nach der Evacuirung zugeschmolzen.

Während sie von den Dämpfen des Benzoësäurehydrats im großen Glaskolben umgeben war, leitete ich einen starken galvanischen Strom, in dessen Bahn eine Tangentenbussole und ein Rheostat aufgenommen war, durch die Kohle und steigerte allmählich die Intensität desselben. Die Kohle musste stark rothglühen, so dafs das Licht am Tage deutlich sichtbar war, wenn die Umwandlung des Phosphors eintreten sollte. Als das Glühen nur in der Dunkelheit erkennbar war, erfolgte der Uebergang nicht. Je stärker die Kohle glühte, desto rascher setzte sich der rothe Phosphor ab. Der Absatz verhielt sich übrigens genau so, wie der durch den elektrischen Funken von Geissler zuerst bewirkte und oben näher beschriebene.

Aus diesen Versuchen müssen wir daher den Schluss ziehen:

Wenn Phosphordampf bis zum Rothglühen erhitzt worden ist und erkaltet, so befolgt ein Theil desselben die Erkaltungsgesetze, welche dem metallischen Phosphor durch seine Maxima der Spannkräfte und Dichte vorgeschrieben wären, wenn er allein existirte. Je stärker die Glühhitze des Phosphordampfes war, desto gröfser ist die Menge, welche beim Erkalten sich in dieser Weise verhält. Ist die Glühhitze vom Dampfe nicht erreicht worden, so condensirt er sich vollständig als nicht metallischer.

Mit dieser Formulirung der Thatsache drängen sich aber sogleich neue Fragen auf. Welche Veränderungen erfährt der Dampf in jenen hohen Temperaturen? Werden die Maxima der Dampfspannungen und Dichten, welche für die verschiedenen Modificationen unseres Elementes so verschieden gefunden wurden, dort zu einer einzigen convergiren?

Ich vermag gegenwärtig nicht diese Fragen zu beantworten. Durch das Studium von Substanzen, welche analoge Dampfverhältnisse, wie der Phosphor, aber bei niedrigeren Temperaturen besitzen, hoffe ich im künftigen

Winter, wenn Kältemischungen herstellbar sind, Aufklärung zu gewinnen.

Am 28. Juni 1865.

## II. Ueber die Theilung des Batteriestromes nach dem Galvanometer; von K. W. Knochenhauer.

Die eigenthümliche Theilung des Batteriestromes, die bei Anwendung des Gaugain'schen Ventils zuerst Feddersen<sup>1)</sup> und die nachher Rieß<sup>2)</sup> ausführlicher untersucht hat, ließ sich mit dem Luftthermometer nicht in gleicher Weise verfolgen, und dies veranlaßte mich, den Gegenstand ebenfalls mit dem Galvanometer kennen zu lernen. Die Versuche zeigten aber bald, daß die Angaben dieses Instruments bei überall metallischer Verbindung der Drähte zuvor noch genauer als bisher geprüft werden müssen, wenn anders die durch das Ventil hervorgerufenen Erscheinungen richtig gedeutet werden sollen; so werde ich mich zunächst nur auf diesen einfacheren Fall beschränken.

Das Galvanometer ist von Sauerwald in Berlin bezogen und dem von Rieß angewandten und beschriebenen völlig gleich. Die in Millimeter getheilte Scale stand um  $6'6''5'' = 2^m,123$  vom Spiegel entfernt, so daß ein Scalentheil eine Ablenkung desselben um 48,6 Sekunden angab. Der Schließungsbogen war zuerst einfach, und enthielt außer den hinter einander verbundenen Galvanometerrollen 30' Kupferdraht *K* von 0'',525 Durchmesser. Die Batterie bestand aus einem Flaschenpaar *A* (zusammen 360 □" Belegung bei gegen 3" dickem Glase) oder aus zwei Flaschenpaaren *A+B* oder aus diesen und zwei andern Flaschen *F* (von je 200 □" Belegung bei  $1\frac{1}{2}$  bis 2" dickem Glase);

1) Diese Ann. Bd. CXV, S. 336.

2) Diese Ann. Bd. CXX, S. 513.

die mit dem Luftthermometer früher<sup>1)</sup> festgestellten Kapazitäten verhalten sich 1 : 1,966 : 3,838. Die nach der Distanz der Kugeln an dem im Schließungsbogen befindlichen Funkenmesser bestimmten Ladungen stiegen von 16 bis zu 48, indem je 1" Distanz zu 20 gerechnet und dazu nach den früheren Bestimmungen 3 addirt wurde. Die einzelnen Beobachtungen stimmten gut mit einander überein; der Spiegel kam in dem Dämpfer bald zur Ruhe und änderte seine Einstellung nicht, so dass keine Magnetisirung desselben stattfand. Im Mittel aus je 3 Beobachtungen ergab sich:

Batt.	Lad. 15	24	32	40	48
<i>A</i>	+ 4,3	6,7	8,8	10,8	13,1
<i>A + B</i>	8,5	13,0	17,3	22,0	25,9
<i>A + B + 2 F</i>	17,1	26,1	34,7	42,0	

Ging der Strom nur durch eine Rolle oder theilte er sich durch beide in gleichlaufender Richtung, so waren die Angaben halb so groß als vorher; eine Verlängerung des Schließungsbogens sowie eine Einschaltung von Platindraht ließ sie ungeändert, oder die Differenz war wenigstens gering. Diese Versuche stimmen also ganz mit den Beobachtungen von v. Oettingen<sup>2)</sup> überein und zeigen, dass das Galvanometer die Quantität der über den Schließungsdräht abfließenden Elektricität angibt<sup>3)</sup>.

Um über die Angaben des Galvanometers bei der Stromtheilung sogleich einen Ueberblick zu gewinnen, bildete ich einen Schließungsbogen mit zwei Zweigen, von denen der erste I das Galvanometer mit hinter einander verbundenen Rollen + 10' K, der andere II mehrere Spiralen von Kupferdraht K enthielt, und schaltete dann einen auf eine engere Glasröhre gewickelten Platindraht von 32" Länge

1) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 46, S. 141.

2) Diese Ann. Bd. CXV, S. 513.

3) Zur leichteren Vergleichung meiner Zahlen mit denen von Rieß bemerke ich, dass bei ihm ein Scalenteil eine Ablenkung des Spiegels von 1,14 Minuten angibt, und dass er bei drei Flaschen geladen mit einer Elektricitätsmenge 10 durch eine Rolle eine Ablenkung von 10,5 erhielt; dazu gebrauche ich drei Flaschen (die Flaschenpaare zu je einer Flasche F gerechnet) mit einer Ladung 36.

und  $0'',061$  Durchmesser (Pl. B) erst in den einen dann in den andern Zweig ein. Dieses gab

$$\text{Batt. } A + B + 2F; \text{ Lad. } 32.$$

$$\text{Pl. } B \text{ in Zw. I } + 1,5$$

$$\quad \quad \quad \text{»} \text{ »} \text{ »} \text{ Zw. II } + 31,9$$

doch wechselseitig repetirt

$$\text{d. erste Beob. } + 7,1$$

$$\quad \quad \quad \text{»} \text{ »} \text{ »} \text{ } + 29,0$$

Diese Angaben weichen von denen, welche das Luftthermometer gegeben haben würde, durchaus ab und gewähren noch das Sonderbare, dass der Spiegel senkrecht gegen seine Fläche bleibend magnetisirt wird, indem er sich bei den Beobachtungen mit Pl. B im Zw. I um einen Scalentheil weiter nach +, mit Pl. B im Zw. II um 3 Scalentheile weiter nach — einstellte, woraus sich bei den wechselnden Repetitionen die zuerst beobachteten, von den folgenden abweichenden Zahlen erklären. Ist schon eine Magnetisirung des Spiegels nach der vorigen Reihe unerwartet, so ist es doch noch auffallender, dass der Spiegel nach entgegengesetzten Richtungen magnetisirt wird. Ein positiver Strom, wenn er nach den gewöhnlichen Gesetzen den Spiegel magnetisirt, muss eine veränderte Stellung nach — erzeugen, wie dies bei dem Strom + 31,9 der Fall ist; allein hier bringt der Strom + 1,5 eine Stellung nach + hervor, er magnetisirt also den Spiegel gerade entgegen gesetzt, als wie es seyn sollte.

Die elektrische Stromtheilung, wie sie das Luftthermometer angiebt, ist den Thatsachen nach anerkannt, nur die Erklärungen der Thatsachen weichen von einander ab. Die Thatsachen habe ich unter das Gesetz gebracht, dass die Theilung über die Zweige umgekehrt proportional zu den äquivalenten Längen derselben erfolgt. Diese auf Kupferdraht von  $0'',525$  Stärke bezogenen Längen werden auf folgende Weise bestimmt. Kupferdrähte von der angegebenen Stärke in gestreckter, d. h. in einer solchen Form, dass Inductionen von einem Theil auf den andern entweder ausgeschlossen sind oder als unbedeutend übersehen wer-

den können, werden in ihrer natürlichen Länge angesetzt. Platindrähte oder überhaupt schlechter leitende Drähte haben eine aequivalente Länge, die je nach ihren größern oder geringern Widerstand um etwas mehr oder weniger die natürliche Länge übertrifft; mit der Größe der Batterie und der Länge des Schließungsbogens wächst der Unterschied zwischen beiden Längen<sup>1)</sup>. In den hier vorkommenden Fällen, wo die Zweige des Schließungsdrahts lang sind, wird es auf eine ganz scharfe Bestimmung nicht ankommen. Sind die Drähte (hier nur in Spiralen) so geformt, daß die Theile auf einander induciren, so wächst die aequivalente Länge, wenn die Ströme in diesen Theilen in gleicher Richtung fließen, und nimmt ab, wenn sie entgegengesetzt gerichtet sind. Kennt man die Stärke des inducirten Nebenstroms, so läßt sich die aequivalente Länge berechnen<sup>2)</sup>, ist sie unbekannt, so bestimmt man die Länge aus einer Stromtheilung, wo der eine Zweig diesen Draht, der andere Draht von bekannter Länge enthält. Da die aequivalenten Längen der von mir angewandten Spiralen aus Kupferdraht  $K$  schon früher festgestellt waren (sie bleiben für alle Fälle unverändert), so hatte ich nur noch die aequivalenten Längen der Galvanometerrollen nach Beobachtungen zu bestimmen. Dies gab

aeq. Länge von Rolle 1 <sup>3)</sup> mit Dämpfer = 169',5 $K$	= 170,0
" " " Rolle 2 " " = 170,5	
" " " Rolle 1 ohne Dämpfer = 211',8	
" " " Galv. $\frac{1}{2}$ gl. <sup>4)</sup> mit Dämpfer = 95,1	
" " " Galv. $\frac{1}{2}$ entg. " " = 74',3	

und hieraus berechnet

$$\text{aeq. Länge von Galv. 1, 2 gl.}^5) \text{ mit Dämpfer} = 381',4,$$

1) Das Nähere s. Sitzungsber. Bd. 43 S. 27 und Bd. 46, S. 462.

2) Sitzungsber. Bd. 48, S. 1 Anhang.

3) Rolle 1 ist diejenige Rolle, welche auf die geschlossene Seite des Dämpfers geschoben ist.

4) Mit Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. und Galv.  $\frac{1}{2}$  entg. sind diejenigen Verbindungen der Rollen bezeichnet, in welchen der Strom sich durch sie in gleichlaufender und in entgegengesetzter Richtung theilt.

5) Galv. 1, 2 gl. gibt die Verbindung der Rollen hinter einander an, die vom Strom in gleicher Richtung durchflossen werden.

wofür ich nach der folgenden directen Beobachtung nur 378,5 ansetzen werde.

Der Schließungsbogen wurde nun aus einem Stamm von 12' K incl. Funkenmesser und aus zwei Zweigen gebildet, von denen der erste I Galv. 1, 2 gl. 10' K und Thermometer V enthielt (aequivalente Länge = 390',5, indem der im Thermometer enthaltene 10" lange Platindraht von 0",0596 Stärke nebst der Fassung zu 2' gerechnet wurde), der andere II aus Kupferdrahtspiralen und Th. V (ein Gestell enthielt den gleichen Platindraht in gleicher Fassung) in wechselnder aequivalenter Länge bestand. Beobachtet wurden die Angaben des Galvanometers sowohl als die Angaben des Thermometers  $\vartheta''$  und  $\vartheta'$  in Zw. II und Zw. I. Daraus wurde das Verhältniss der Stromtheile  $a''$  und  $a'$  nach der Formel  $\frac{a''}{a'} = \sqrt{\frac{\vartheta''}{\vartheta'}}$  abgeleitet, denn die Wärme ist dem Quadrat der Stromstärke proportional, und dann zur Vergleichung d es beobachteten Resultates der Werth  $\frac{a''}{a'}$  nach dem umgekehrten Verhältnis der aequivalenten Längen der Zweige berechnet. Die natürliche Länge des in Zw. II enthaltenen Kupferdrahts K habe ich des Folgenden wegen ebenfalls beigefügt.

Batt. A + B; Lad. 40.

Aeq. Länge von Zw. II	Natürliche Länge von Zw. II an K	Galv.	$\vartheta''$	$\vartheta'$	$\frac{a''}{a'} = \sqrt{\frac{\vartheta''}{\vartheta'}}$ beob.	$\frac{a''}{a'}$ ber.
394',0	156 $\frac{1}{2}'$	+ 11,9	10,2	10,4	—	—
298,2	129	11,2	14,0	8,35	1,295	1,310
208,0	93 $\frac{1}{2}$	11,0	19,1	5,5	1,864	1,877
112,2	71	10,7	27,5	2,4	3,385	3,480
65,5	40	10,1	34,6	1,0	5,882	5,962
38,0	29 $\frac{1}{2}$	10,0	40,4	0,35	10,744	10,276

Aus der ersten Reihe war die aequivalente Länge von Zw. I abgeleitet, wie vorher angegeben wurde. Die Angaben des Thermometers stimmen mit der Berechnung genügend überein, denn einestheils sind die Zahlen  $\vartheta''$  und  $\vartheta'$  so sehr von einander verschieden, daß sie nur annä-

hernd mit einander verglichen werden können, anderntheils ist die Führung der Zweige hier schwierig, so dass kleinere Störungen sich kaum beseitigen lassen. Die Ablenkungen des Spiegels, der sich übrigens im Laufe der Beobachtungen um 4 Scalentheile nach — gestellt hatte, bleiben fast unverändert und lassen durch jeden Zweig nahe die Hälfte des Stroms fließen; sie weichen also völlig von den Angaben des Luftthermometers ab.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass nach dem Galvanometer sich der Batteriestrom umgekehrt proportional zu den Widerständen der Zweige theilt. Da ich die mit dem Lufthermometer früher beobachteten Widerstände der Kupferdrahtspiralen nicht benutzen konnte, weil der durch Induction in ihnen gesteigerte Widerstand sich nicht auf das Galvanometer überträgt, wie das Spätere zeigen wird, auch die Widerstände von Kupferdraht im elektrischen Strom mit dem Lufthermometer und im galvanischen Strom mit dem Galvanometer bestimmt, ähnlich wie bei Eisendraht, nicht völlig übereinstimmen möchten, so schaltete ich in die Zweige so viel Platindraht ein, dass der Widerstand hauptsächlich von diesem abhing, und ein Fehler in der Annahme des Widerstandes für den Kupferdraht übersehen werden konnte. Zweig I blieb wie vorher nur ohne Thermometer V; er enthält also außer dem Galvanometerdraht von 6' Länge und  $\frac{17}{24}$  Linie Stärke noch 10' K; Zweig II enthielt an natürlicher Länge  $67\frac{1}{2}'$  K vornehmlich in Spiralen, die eine aequivalente Länge von 161',4 bildeten. Die Platindrähte waren der oben angeführte Pl. B und der ebenfalls auf eine engere Glasröhre gewickelte Platindraht C von 5' Länge und 0",0437 Durchmesser; jener bietet, auf Zoll Neusilberdraht von 0",177 Stärke bezogen, einen Widerstand = 132,6, dieser einen Widerstand = 472,5. Wurden diese Drähte abwechselnd in Zw. I und II eingesetzt, so ergab sich mit Batt. A + B, Lad. 40, wo nach Auslösung von Zw. II das Galvanometer im einfachen Strom +21,5 anzeigte, im Mittel aus je 9 Beobachtungen für

Pl. B in Zw. I, Pl. C in Zw. II eine Ablenkung von + 16,3  
 » » » Zw. II, » » » Zw. I » " " + 4,6  
 und dabei änderte sich der Stand des Spiegels von der zweiten Reihe zur ersten um 5 Scalentheile nach —. Berechnet man den Stromtheil des einen Zweiges dadurch, daß man die beobachtete Zahl von der im einfachen Stamm abzieht, so erhält man im ersten Fall das Verhältniß der Zweigströme wie 5,2 : 16,3, im andern wie 4,6 : 16,9, also im Durchschnitt wie  $4,9 : 16,6 = 1 : 3,39$ . Der Kupferdraht *K* in den Zweigen hat einen 8,8 mal so großen Querschnitt als der zur Messung des Widerstandes verwandte Neusilberdraht, und dieser leitet nach früheren Beobachtungen 2,12 mal schlechter als Platindraht; 1' Neusilberdraht würde also, wenn man den specifischen Widerstand des Platins nur 4 mal größer als den von Kupfer ansetzt, einen gleichen Widerstand wie 74' *K* leisten. Da der Galvanometerdraht noch dicker ist, so kann man annähernd den Widerstand der Kupferdrähte in jedem Zweige = 10 annehmen, und erhält dann das Verhältniß der Stromtheile wie  $142,6 : 482,5 = 1 : 3,38$ . Diese Berechnung genügt, zumal wenn man die obigen und die später noch zu erwähnenden Beobachtungen hinzunimmt, zur Feststellung des Satzes:

Nach dem Galvanometer erfolgt die Theilung des Batteriestroms nach den für den galvanischen Strom gültigen Gesetzen.

Den Widerspruch zwischen den Angaben der beiden Instrumente würde man, wie es scheint, am leichtesten lösen, wenn man mit Rieß die ursprüngliche Stromtheilung nach den galvanischen Gesetzen erfolgen ließ, und die Angaben des Luftthermometers von einem Nebenstrom im geschlossenen Ringe der Zweige herleitete, der als solcher auf das Galvanometer keine Wirkung ausübte. Allein abgesehen davon, daß die Magnetisirung des Spiegels dabei keine Erklärung fände, würde man für jede Oscillation oder nach Rieß für jede Partialentladung einen *alternirenden* Nebenstrom ansetzen müssen, und dagegen streiten meine früheren Beobachtungen mit dem Luftthermometer, die einen

mit dem inducirenden Strom ganz gleichartigen Nebenstrom erlangen, nur in entgegengesetzter Richtung. Leider muß man zur Constatirung dieser Behauptung zwei Ströme durch den Thermometerdraht leiten, und so dürfte vielen der Versuch zu complicirt erscheinen, als daß man sichere Schlüsse daraus herleiten könnte. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, habe ich mir jetzt ein Dynamometer herrichten lassen.

Aus je  $10\frac{1}{2}'$  K wurden vier flache Spiralen in  $11\frac{1}{2}$  Windungen von  $63''$  äußern und  $20''$  innern Durchmesser leicht gewunden und die Windungen nur durch sechs nach den Radien laufende schmale Holzstäbchen gehalten, in deren Einschnitte die Drähte eingelassen und eingekittet wurden. Zwei Spiralen *a* und *b* (Fig. 9 Taf. III; Ansicht von oben), durch den seitwärts gebogenen Draht *m* verbunden, wurden hinter einander, die Centra um  $82''$  von einander entfernt, auf einem mit Stellschrauben versehenen Brett senkrecht aufgestellt, so daß die Flächen etwa um  $6''$  von einander abstehen, und der Strom von den Quecksilbernäpfen *o* und *n* aus beide hinter einander durchlaufen kann. An einem senkrechten Stabe *k* hängen die beiden andern Spiralen *c* und *d*, auch innen verbunden, während an den beiden andern Drahtenden der Strom von *f* und *g* aus eintritt. Der senkrechte runde Messingstab (Fig. 10) hat bei *K* eine Scheibe, worauf das die beweglichen Spiralen verbindende Querholz steckt und mit der Schraube *l* festgehalten ist. Darüber ist der hohle Theil *n* halb ausgeschnitten und hat unten ein Quecksilbernäpfchen *c*, oben ein Loch *e*, worin das eine Ende der Spiralen steckt. Darüber befindet sich ein 1 Zoll langes Elfenbeinstück *b*, und darauf der hohle Messingstab *m*, der ebenso wie *n* nur nach entgegengesetzter Seite ausgeschnitten ist, das Näpfchen *a* und das Loch *d* zur Aufnahme des anderen Drahtendes hat. Der Stab trägt weiter oben einen Metallspiegel und hängt an einem seidenen Faden, der von einer auf dem Fußbrett stehenden Stütze herabkommt. Durch diese Stütze geht der viereckige Messingstab *f*, der durch eine Feder nach vorn gedrückt

mittelst einer Schraube zurückgezogen und somit fest eingestellt werden kann. Er endigt vorn nach den Spiralen zu mit einem kurzen gebogenen Platindraht, der mit seiner Spitze die Mitte des Quecksilbers in *a* berührt. Ein gleicher Messingstab *g* geht von der entgegengesetzten Seite durch eine längere, den Spiegel nicht verdeckende Stütze und greift mit seinem Platindraht auf die Mitte des Quecksilbers in *c*. Der senkrechte Messingstab war in den ersten Beobachtungsreihen unten um 6 Zoll verlängert und hatte am Ende einen Magnetstab, dem, weil der Erdmagnetismus nicht genügte, zwei schwächere Magnete mit entgegengesetzten Polen vorgelegt waren, die eine sichere, wenn auch sehr langsame und für die Beobachtungen ziemlich peinliche Einstellung der beweglichen Spiralen bewirkten. Die Scale in Linien getheilt stand um  $902''$  vom Spiegel entfernt. Je ein Spiralenpaar hatte eine aequivalente Länge von  $53',4$ .

Die Probeversuche mit diesem Instrument zeigten so gleich, dass bei entgegengesetzt fliessenden Strömen eine Abstösung, bei gleichlaufenden eine Anziehung stattfand, dass die Wirkungen des Widerstands dieselben waren wie beim Luftthermometer, was für die Kupferdrahtspirale in der Leitung beachtenswerth war, und endlich, dass wenn die Stromstärke durch die festen Spiralen *i*, durch die beweglichen *i'* ist, die Ablenkung proportional zu  $i \times i'$  ausfällt. Die Angaben dieses Instruments kommen also mit denen des Luftthermometers ziemlich überein, nur hat es den Vorzug, dass es zugleich die Richtung des Stromes anzeigt. Wäre der Ausschlag nur bedeutender, stellte es sich schneller ein und brächte es für viele Versuche nicht einen zu langen Draht in die Leitung, so würde es das Thermometer mehrfach ersetzen können.

Dieses Dynamometer wurde in den einfachen Schliefsbogen von  $16' K$  incl. Funkenmesser so eingeschaltet, dass der Strom beide Spiralenpaare hinter einander in entgegengesetzter Richtung durchfloss, und zugleich wurde das nicht zu empfindliche Thermometer II eingesetzt.

Batt.	Lad.	Th. II.	Dynam.	Verh. Th. II. Dynam.
<b>A + B + 2F</b>	32	30,3	+ 20,5	1,48
	24	17,8	11,5	1,55
<b>A + B</b>	24	8,4	5,5	1,53
	32	14,5	10,0	1,45
	48	29,0	19,0	1,53
	48 <sup>1)</sup>	28,0	19,0	1,47
				Mittel 1,50.

Als der Strom durch beide Spiralenpaare getheilt wurde, so dass die beweglichen + 4' K und die festen ebenfalls + 4' K die beiden Zweige bildeten, ergab sich nach Entfernung von Therm. II aus dem Stamm, je nachdem die Theilströme in den Spiralen gleich oder entgegengesetzt gerichtet waren,

Batt. **A + B** Lad. 48 Sp. gl. — 12,7 Sp. entg. + 17,0  
 » **A + B + 2F** » 48 » » — 29,5 » » + 36,0.

Die Angaben des Instruments weichen in beiden Fällen merklich von einander ab, weil sich der Widerstand ändert, er ist bekanntlich grösser, wenn der Strom durch aufeinander inducirende Spiralen in gleicher Richtung fliesst als umgekehrt. Hier ist der Widerstand in der Leitung gering, darum tritt die Differenz so bedeutend hervor. Als Th. II wieder in den Stamm eingesetzt war, gab Batterie **A + B + 2F**, Lad. 48

Sp. gl. Dynam. — 10,5 Th. II 61,0 Verh. Th. II.  
 $\frac{\text{Dynam.}}{\text{Dynam.}}$  5,81

Sp. entg. " + 11,5 " 64,5 " " 5,63.  
 Mittel 5,72.

Die Angaben des Dynamometers müssen auf  $\frac{1}{4}$  gegen vorher sinken, weil nur der halbe Strom durch jeden Zweig geht; dies giebt für ganze Ströme  $\frac{\text{Th. II.}}{\text{Dynam.}} = \frac{5,72}{4} = 1,43$ , ein nur etwas kleineres Verhältniss als vorher, da die Thermometerzahlen zu gross sind und demnach gegen die obigen kleinen um des bedeutendern Widerstands willen, den der sich schneller bewegende Spiritus in der Röhre findet, etwas zu klein ausfallen.

1) Am folgenden Tage repetirt.

Jetzt ließ sich die Elektricitätsbewegung im Nebenstrom untersuchen. Hierzu wurden die Messingstäbe  $f$  und  $g$  so weit zurückgeschraubt, dass ihre Platindrähte außer Verbindung mit den Quecksilbernäpfen kamen und diese wurden durch 2"  $K$  mit einander verbunden. Wenn nun der Batteriestrom durch die festen Spiralen geht, wobei sich Th. II im Schließungsdräht befindet, so inducirt er in den beweglichen Spiralen einen Nebenstrom; ist dieser für jede einzelne Oscillation ein alternirender, so bleiben die Spiralen unbeweglich, denn Abstoßung und Anziehung bei erst entgegengesetzter, dann gleicher Richtung sind einander gleich und heben sich auf. Entsteht dagegen im Nebenstrom zu jeder Oscillation eine entgegengesetzte Oscillation, wie es meine früheren Thermometerbeobachtungen ergeben haben, so werden die Spiralen abgestoßen. Der Erfolg war

Batt.	Lad.	Th. II.	Dynam.	Verh. $\frac{\text{Th. II.}}{\text{Dynam.}}$
$A + B$	48	27,1	+ 12,0	2,26
	40	20,5	9,7	2,11
$A + B + 2F$	40	41,8	20,2	2,07
	48	57,0	27,5	2,07
Mittel 2,13				

Da vorher, wo durch die beweglichen Spiralen der ganze Strom ging, das Verhältnis zwischen Th. II und Dynam. = 1,50, so ist die Stärke des Nebenstroms bei einem die Spiralenden verbindenden Bügel von 2" oder, wenn man diese kleine Größe vernachlässigt, bei einem Bügel Null  $= N = \frac{1,50}{2,13} = 0,704$ . — Die beweglichen Spiralen wurden hierauf festgestellt und die Quecksilbernäpfe durch 1,7 K und Thermom. V verbunden, d. i. durch die aequivalente Länge von 3'4, damit der Nebenstrom in nahe gleicher Entfernung der Spiralen beobachtet werden konnte. Batt.  $A + B$

Lad.	Th. V	Th. II	Verh. $\frac{\text{Th. V}}{\text{Th. II}}$
48	21,7	22,8	0,952
40	"	16,2	" 16,9
32	"	10,4	" 11,1
Mittel 0,949.			

Die Vergleichung beider Thermometer in demselben Strom gab das Verhältnis ihrer Angaben  $\frac{\text{Tb. V}}{\text{Tb. II}} = 2,21$ , so mit verhält sich die Wärme im Nebenstrom zu der im Hauptstrom im gleichen Drähten wie  $\frac{0,949}{2,13} : 1$  oder wie  $0,4294 : 1$ , woraus die auf den Hauptstrom als Einheit bezogene Stärke des Nebenstroms  $n = \sqrt{0,4294} = 0,655$  folgt. Dieses Resultat führt man auf den Nebenstrom  $N$  zurück, indem man das Gesetz anwendet, dass der Nebenstrom proportional zur aequivalenten Länge des von ihm durchflossenen Ringes abnimmt<sup>1)</sup>, also  $N = 0,655 \times \frac{53,4 + 3,4}{53,4} = 0,697$ . — Beide Instrumente, das Thermometer und das Dynamometer, geben hiernach den gleich starken Nebenstrom an, und das letztere überdies unmittelbar die Richtung desselben im Vergleich zur Richtung des Hauptstroms.

Zur Beseitigung der Störungen, die bei gleichzeitiger Anwendung des Dynamometers durch die Magnete des ersten entstehen konnten, wurden dieselben entfernt und dem Instrumente eine Bifilaraufhängung gegeben. Auch hier stellten sich die Spiralen sehr langsam ein, weshalb ich später noch 2 Drähte seitwärts anbrachte und sie auf einen Zoll in Wasser tauchen ließ; dies Mittel gab schneller einen ruhigen Stand, ohne den Ausschlag auffällig zu verringern; bei den folgenden Reihen hatte ich die beweglichen Spiralen mit einem Blatt Papier bedeckt. Die Scale war von hier ab in Millimeter getheilt, ihr Abstand vom Spiegel wie vorher. Der Schließungsdräht wurde in folgender Weise zusammengesetzt:

Batt. A + B 3' K Funkenm. (Dist. 40)	{ Zw. I bewegl. Spir.
2' feste Spiralen d. Dynam.	{ Zw. II Kupfer-Spir.

Galvan. $\frac{1}{2}$ gl. und 10' = 161',5 aeq. Länge	{ 12'
Drahtspiralen und 6' = 161',4 "	" "

und außerdem wurde Therm. V statt 2' K. erst in Zweig I dann in Zw. II eingesetzt. Der Zweigstrom in den bewegli-

1) Sitzungsber. Bd. 44, S. 259.

chen Spiralen floss in entgegengesetzter Richtung zu dem Stammstrom in den festen. Es sollte dies gleiche Ströme durch beide Zweige geben, allein, weil ein Umstand übersehen war, wurde es nicht erreicht; der Fall bleibt jedoch Lehrreich, weil er scheinbar complicirte Verhältnisse umfasst, die sich einfach lösen. Ich erhielt

Th. V fehlt;	Galv.	+ 6,7	Dynam.	+ 17,0	Therm. V	-
" in Zw. I;	"	+ 1,1	"	+ 13,3	"	21,3
" in Zw. II;	"	+ 9,8	"	+ 14,8	"	9,3

Das Galvanometer richtet sich wie bisher nach den Widerständen in den Zweigen. Wenn Therm. V fehlt, also beide Zweige nur aus Kupferdraht bestehen, geht nach ihm durch Zweig I etwas mehr als der halbe Strom, da die Drähte in diesem Zweige etwas weniger Widerstand leisten als in Zw. II. Ist dagegen der Platindraht des Thermometers in Zw. I, so ist der Ausschlag klein, und groß, wenn der Platindraht in Zw. II ist.

Das Thermometer gibt in beiden Zweigen ungleiche Ströme an, weil übersehen worden war, dass die festen Spiralen auf den beweglichen einen Nebenstrom induciren der wegen der Anordnung derselben, wonach der Theilstrom in entgegengesetzter Richtung zum Hauptstrom fließt, den Strom in Zw. I verstärkt und den in Zw. II verringert. Dieser Nebenstrom  $n$  lässt sich aus den früheren Daten berechnen. Der ganze geschlossene Ring der Zweige hat eine aequivalente Länge von 322,9 somit ist  $n = \frac{0,697 \times 53,4}{322,9}$

$= 0,115$ , also der Theilstrom durch Zw. I oder  $a' = 0,615$  und der Theilstrom durch Zw. II oder  $a'' = 0,385$ . — Die Angaben des Dynamometers stammen von demselben Theilstrom  $a'$  und würden einander gleich seyn, wenn nicht der Widerstand sich geändert hätte; er wird größer, wenn der Platindraht sich in dem stärkern, kleiner, wenn er sich in dem schwächeren Stromtheil befindet. Es sey im ersten Fall (Th. V in Zw. I) der Gesammtwiderstand der Leitung  $= w'$ , im andern (Th. V in Zw. II)  $= w''$ , so ist, die Constante des Luftthermometers mit  $\alpha$  bezeichnet,  $\frac{a'^2}{w'} = 21,3 \alpha$ ,

$\frac{a'^2}{w''} = 9,3 \alpha$  und hieraus  $\frac{a'^2 w''}{a'^2 w} = \frac{21,3}{9,3}$ . Bezeichnet man die Constante des Dynamometers mit  $\beta$ , so ist  $\frac{a'}{w} = 13,3 \beta$ ,  $\frac{a'}{w} = 14,8 \beta$  und hieraus  $\frac{w'}{w''} = \frac{14,8}{13,3}$ . Setzt man diesen Werth in die vorige Gleichung ein, so erhält man  $\frac{a'^2}{a'^2} = \frac{21,3 \times 14,8}{9,3 \times 13,3} = 2,549$ . Die oben angegebene Herleitung der Theilströme mit Berücksichtigung des Nebenstroms giebt  $\frac{a'^2}{a'^2} = 2,552$ , was der Beobachtung entspricht und die Uebereinstimmung des Dynamometers mit dem Lufthermometer nachweist.

Sollen die Thermometerangaben in beiden Fällen gleich seyn, dennach auch bei unverändertem Widerstand die Angaben des Dynamometers gleich ausfallen, so muß man die Länge des zweiten Zweiges vorher berechnen. Zw. I wurde um 3' verkürzt, hatte also eine aequiv. Länge =  $l' = 158,5$ ; bezeichnet  $x$  die Länge des zweiten Zweiges, so ist für gleiche Zweigströme

$$\frac{x}{l+x} + \frac{0,697 \times 53,4}{l+x} = \frac{l'}{l+x} - \frac{0,697 \times 53,4}{l+x}$$

woraus  $x = 84',1$  folgt. Ich nahm dafür 81',6, was sich bequemer herstellen ließ, so daß  $a' = 0,495$  und  $a'' = 0,505$  wird, welche kleine Differenz die Beobachtungsfehler verdecken. Die Batterie, die Ladung und der Stamm blieben unverändert, ebenso die Anordnung der Spiralen im Dynamometer.

Therm. V fehlt;	Galv.	+	5,7	Dynam.	+	14,7	Therm. V	-
" in Zw. I;	"	+	1,1	"	+	12,5	"	17,4
" in Zw. II;	"	+	10,0	"	+	12,3	"	16,5

Das Galvanometer nimmt auf die veränderten Zweige weiter keine Rücksicht, als daß es in der ersten Reihe weniger anzeigt, da Zw. II an Widerstand verloren hat. Die Zahlen im Dynamometer werden mit dem kleinen Werthe von  $a'$  etwas kleiner, fallen aber, da der Widerstand derselbe bleibt, trotz der Versetzung des Thermometers gleich aus. Ebenso sind die Angaben des Thermometers in beiden Fällen gleich.

**Thermometer und Dynamometer**, die beide offenbar die vollen Wirkungen des Batteriestroms zeigen, weisen darauf hin, dass die Theilströme in den Zweigen ganz gleichartig mit dem Strom im Stamm sind, und dass die Vertheilung über die Zweige eine ganz andere ist, als wie sie das Galvanometer andeutet. Man kann der Kürze wegen sagen, der Strom, der auf die beiden ersten Instrumente wirkt, folgt den elektrischen, der, welcher den Galvanometerspiegel ablenkt, den galvanischen Gesetzen.

Die ungleichen Angaben der drei Instrumente lassen sich durch Annahme eines Nebenstromes nicht vereinen. Denn berücksichtigt man den Nebenstrom, den die Theile der Spiralen wirklich auf einander induciren, so kann man entweder die Längen der Zweige so ansetzen, wie sie ohne den Nebenstrom wären, und diesen dann durch die Zweige fließen lassen, oder man kann wegen des Nebenstromes die aequivalente Länge der Zweige ändern, und dann ohne Rücksicht auf ihn die Theilströme ableiten; in beiden Fällen erhält man dasselbe Resultat, da der elektrische Strom im Haupt- und Nebenstrom die gleiche Bewegungsweise hat. Es sey z. B. die Länge des ersten Zweiges in gestreckter Form  $= l$ , die des zweiten in gestreckter Form  $= l'_1$ , in Spiralform  $= l'_2$ , zusammen  $= l'_1 + l'_2 = l'$ , und  $l'_2$  erregt auf sich einen auf den Bügel Null reducirten Nebenstrom  $N$ , so erhält man nach der ersten Methode  $a' = \frac{l'}{l+l'} + \frac{a'' N l'_2}{l'+l'}$  oder, wenn man für  $a''$  seinen Werth

$$1 - a' \text{ substituiert, } a' = \frac{l' + N l'_2}{l + l' + N l'_2} \text{ und } a'' = \frac{l'}{l + l'} - \frac{a'' N'' l'_2}{l + l'}$$

$$= \frac{l'}{l + l' + N l'_2}.$$

Nach der zweiten Methode ändert sich die aequivalente Länge von  $l'_2$  in  $l'_2(1+N)$ , dann ist die Länge der Zweige  $l$  und  $l' + N l'_2$  und man erhält unmittelbar  $a' = \frac{l' + N l'_2}{l + l' + N l'_2}$  und  $a'' = \frac{l'}{l + l' + N l'_2}$ , also dasselbe Resultat wie vorher. — Allein auch diese Weise, wie v. Oettingen bei einfacher Leitung die Ablenkung des Galvanometerspiegels erklärt, kann bei der Stromtheilung nicht

in Anwendung kommen, man müßte denn zuvor noch irgend eine und wie mir wenigstens scheint, gewagte Hypothese hinzufügen.

Ich gehe zuvörderst auf eine andere Art von Beobachtungen über. Das Flaschenpaar A bis zu 40 geladen bildete die Batterie; der Stamm des Schließungsbogens bestand incl. Funkenmesser aus 18' K, Zw. I enthält das Galvanometer in der Form 1, 2gl. und 8' K (aeq. Länge 386',5) Zw. II enthielt 20' K und zwei in einander befestigte Spiralen auf Glasröhren von 18 $\frac{1}{2}$ " Länge, von denen die äußere bei 21'" Durchmesser 36' K in 80 Windungen, die innere bei 13'" Durchmesser 25 $\frac{1}{2}$ ' K in 78 Windungen hat; beide waren durch 2' K so verbunden, daß der Strom sie in gleicher Richtung hinter einander durchfloss (aeq. Länge 175',4). Diese Spirale standen 10' bis 12' vom Galvanometer senkrecht gegen die Spiegelfläche entfernt, das + 6,3 angab, also etwas mehr als die Hälfte des Stroms. Hierauf wurde ein Eisendrahtbündel von 12 $\frac{1}{2}$ " Länge, bestehend aus 1320 ausgeglühten und gefirnißten Drähten, das wegen der großen Entfernung auf die Stellung des Spiegels keinen Einfluß ausübte, in die Mitte der inneren Spirale geschoben; und außerdem noch Pl. C in Zw. II eingesetzt<sup>1)</sup>. Das Galvanometer gab + 10 bis 11 und nach Entfernung des Platindrahts bei wiederholten, einander unmittelbar folgenden Entladungen der Batterie

$$+23,2 + 18,2 + 12 + 10 + 6 + 8 + 8 + 7,5 + 5 + 8 \text{ u. s. f.}$$

zwischen + 6 und 8.

Wurde Zw. I ausgelöst, die Entladung der Batterie über Zw. II allein mit dem Eisendrahtbündel jedoch ohne Pl. C etwa 6 mal geleitet, dann Zw. I wieder geschlossen, so betrugen die Ablenkungen des Galvanometerspiegels bei den sich folgenden Entladungen

$$- 35 - 20 - 8 - 4 \quad 0 + 2 + 4,5 + 5 + 4,5 \dots$$

Nachdem wiederum die Batterie 6 mal durch Zw. II allein entladen war, wurde Zw. I eingelegt und nur einmal beobachtet, dann Zw. I ausgelöst, die Batterie einmal durch

1) Das Eisendrahtbündel vergrößert die aquivalente Länge der Spiralen.

Zw. II allein entladen, Zw. I wieder eingelegt und einmal beobachtet u. s. f. Das Galvanometer gab

— 38 — 38 — 40 — 40 — 38 u. s. f.

Wenn die auf der äussern Glasröhre befestigte Spirale allein im Zweig war und in derselben Weise beobachtet wurde, so ergab sich

— 24 — 27 — 23 — 23 u. s. f.

Als wieder beide Spiralen hinter einander verbunden waren, wurde die Batterie etwa 6 mal über Zw. II allein entladen und dann in der zuletzt angegebenen Weise mit einmaliger Zwischenentladung durch Zw. II beobachtet, doch so, dass die Spiralen einmal in der Verbindung blieben, wie der Entladungsstrom über sie gegangen war (bezeichnet mit Sp. gl.), das andere Mal die umgekehrte Verbindung erhielten, wonach der Theilstrom durch sie in entgegengesetzter Richtung ging als vorher der ganze Entladungsstrom (bezeichnet mit Sp. entg.). Es hatte also der Batteriestrom, wenn er durch Zw. II allein ging, immer dieselbe Richtung durch die Spiralen, der Theilstrom dagegen nach eingelegtem Zw. I änderte wechselseitig die Richtung durch die Spiralen. Der Galvanometerspiegel zeigte folgende Ablenkungen

Sp. gl. — 34 — 35 — 37 — 33 — 34 ....

Sp. entg. + 68 + 64 + 67 + 70 + 67 ....

Die Stellung des Spiegels blieb unverändert; eine Magnetisirung desselben fand nicht statt. Wurde Pl. C zu Zw. II gefügt und darin gelassen, sonst aber wie zuletzt beobachtet, so waren die Ablenkungen

Sp. gl. + 9 + 9 + 9

Sp. entg. + 10 + 11.

Eine grössere Batterie steigerte den Ausschlag des Galvanometers sehr wenig.

Wir haben hier, wenn man den Angaben des Galvanometers nachgeht, starke Ströme, die in den Zweigen sogar ihre Richtung umkehren. Allein auffallen muss es schon, dass das Galvanometer gar nicht den gewaltigen Widerstand andeutet, den das Eisendrahtbündel auf den elektri-

schen Strom ausübt und der nach früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> in diesem Fall zwischen 900 und 1000 seyn wird; schon am Schall des Funkens kann man ihn leicht bemerken. Mag jedoch das Eisendrahtbündel in den Spiralen seyn oder nicht, die Ablenkungen des Galvanometerspiegels kommen, wenn keine Zwischenentladungen durch Zw. II allein stattfinden, immer auf + 6 bis 8 zurück.

Um das Thermometer und das Dynamometer zu befragen, setzte ich in Zw. II noch eine flache Spirale *N* ( $40' K$  in  $12\frac{1}{2}$  Windungen) von einer aequivalenten Länge = 167,7 ein, damit der Theilstrom in diesem Zweige und demnach der Widerstand geschwächt würde. Nach 6 Entladungen durch Zw. II allein zeigte das Galvanometer bei Sp. gl. — 30; als aber Therm. V in Zw. I eingefügt war, erhielt ich Sp. gl. 0, Sp. entg. + 21. Ließ man Spirale *N* fort, so änderten sich die Angaben kaum merklich, während die Erwärmung im Thermometer zu gering war.

Es blieb daher *N* in Zw. II und Therm. V in Zw. I; als Batterie wurde aber *A + B* Lad. 40 genommen und diese erste 6 mal durch Zw. II allein entladen, dann wechselseitig wie vorher immer nur einmal.

Sp. entg. Galv. + 20 + 21 + 15 Therm. 5,1 5,0 5,0

Sp. gl. " + 3 + 1 + 1 " 5,2 5,0 5,1

Wenngleich die Ausschläge am Galvanometer wegen des Thermometerdrahts nicht ebenso stark wie früher von einander abweichen, so tritt doch in beiden Fällen auch nicht der geringste Unterschied im Thermometer hervor.

Hier nach wurden in den Stamm die festen Spiralen des Dynamometers eingesetzt und die bewegliche in Zw. I so, dass der Theilstrom durch sie in entgegengesetzter Richtung von der des Stammstroms floß. Spirale *N* fehlte, Zw. I blieb unverändert ohne Therm. V, die Batterie war wieder *A + B*, Lad. 40 und die Beobachtungen wurden in der bisherigen Weise angestellt.

Sp. entg. Galv. + 31 + 30 + 28 Dynam. + 8,0 + 8,0 + 8,2

Sp. gl. " — 7 — 11 — 11 " + 8,0 + 8,5 + 8,2

1) Sitzungsberichte Bd. 48. S. 1.

Hier differiren die Ausschläge am Galvanometer mehr, allein auch das Dynamometer bezeugt, dass die elektrische Stromtheilung nicht im Geringsten verändert ist.

Die vorliegenden Beobachtungen lassen sich einfach erklären. Geht der positiv elektrische Strom durch Zw. II allein, so magnetisirt er, wenn auch schwach, das in den Spiralen eingeschlossene Eisendrahtbündel nach den gewöhnlichen Gesetzen; wird hierauf Zw. I geschlossen und geht durch Zw. II nur ein Theilstrom, so wird dieser Magnetismus theilweise zerstört; dies giebt in dem geschlossenen Ringe der Zweige einen inducirten galvanischen Strom, der nach den bekannten Gesetzen in derselben Richtung verläuft, wie der magnetisirende Strom, er ist + in Zw. II, — in Zw. I, beide Richtungen so genommen, wie der Batteriestrom die Zweige durchfließt. Kehrt man die Verbindung der Spiralen in die entgegengesetzte um, so wird nicht nur der Magnetismus zerstört, sondern auch der entgegengesetzte schwach erregt, dies giebt einen stärkern inducirten Strom — in Zw. II und + in Zw. I. Enthält der geschlossene Ring einen stärkern Widerstand, wie durch Therm. V, so wird der inducire Strom geschwächt. Wenn bei den Entladungen durch Zw. II allein Pl. C darin ist, so findet eine äußerst schwache Magnetisirung des Eisendrahtbündels statt; entladet man daher durch die Zweige nach Entfernung von Pl. C, so wird das Eisen noch stärker magnetisirt und es entsteht ein induciter Strom, der in Zw. II —, in Zw. I + ist. Fortgesetzte Entladungen erzeugen bald einen stationären Magnetismus; der inducire Strom hört nach und nach auf, und das Galvanometer zeigt nur den gewöhnlichen Theilstrom in der Weise an, als wenn das Eisendrahtbündel entfernt wäre, denn auf den Widerstand, welches dieses dem elektrischen Strom darbietet, achtet der Strom des Galvanometers nicht. Ein so schwacher galvanischer Strom, wie er hier auftritt, der jedoch den empfindlichen Spiegel bedeutend ablenkt, vermag weder den Spiegel zu magnetisiren, noch übt er auf das Thermometer oder das Dynamometer einen Einfluss aus;

beide Instrumente zeigen den elektrischen Strom an, der durch den über dieselben Drähte fließenden galvanischen Strom nicht, wenigstens nicht merklich affizirt wird.

Ueber die Magnetisirung des weichen Eisens kann ich einige nähere Anhaltspunkte geben. Ausgehend von den bisher aufgestellten Ansichten, daß der alternirende Strom der Batterie Eisen oder Stahl mehrfach nach entgegengesetzten Seiten magnetisire, hatte ich im Gestell des Dynamometers die flachen Spiralen desselben durch vier senkrecht stehende spiralförmige Drähte *K* in 25 Windungen auf 4 Zoll Länge ersetzt, die in ihrer Mitte 12 weiche, gefirnißte und mit einer isolirenden Decke umgebene Eisendrahte von  $\frac{1}{2}$  Linie Stärke trugen. Jede Spirale hatte 5 Linien Durchmesser und die Axe der beweglichen Spiralen stand von der Axe der festen in der Normalstellung etwa um  $7\frac{1}{2}''$  ab, doch konnten sie sich ohne auszustoßen nur bis auf einen Zwischenraum von etwa 1" nähern. Der Zusammenhang der Spiralen war wie beim Dynamometer, doch waren sie so gewunden, daß wenn der Strom die beiden untern Enden der feststehenden Spiralen zugleich + magnetisirte, er die beiden untern Enden der beweglichen je nach der Leitung auch zugleich + oder zugleich — magnetisiren müßte; es soll dies mit gl. und entg. bezeichnet werden. Die Axen jedes Spiralenpaars waren um 27" von einander entfernt, der Abstand der in Linien getheilten Scale betrug 784" und die Einstellung bewirkten wie anfänglich beim Dynamometer die untern Magnete. Wie gesagt, ich hatte darauf gerechnet, dieses Instrument würde den Strom messen lassen; denn ging z. B. der Strom durch beide Spiralenpaare entgegengesetzt, so müßten, so oft der Strom alternirte, die Enden der Spiralen entgegengesetzt magnetisch werden, und die Anziehung müßte hinreichend seyn, um eine starke Ablenkung des Spiegels hervorzubringen.

Meine Erwartung wurde völlig getäuscht. Ich hatte zuerst einen langen Schließungsdräht und die Anordnung des Magnetometers, wie ich das Instrument der Kürze halber

nennen will, war entg. Die erste Entladung der Batterie lenkte den Spiegel etwa um  $+20$  ab (wo  $+$  eine Annäherung der Spiralen an einander bedeutet) und er stellte sich auf  $+10$  ein; bei allen folgenden Entladungen zeigte sich keine Spur von Bewegung; ich machte den Schließungsdräht länger, der Ausschlag ging bis 0 und die Einstellung erfolgte bei  $+5$ ; dann wieder keine neue Veränderung. Wurden die Ladungen geändert, so gab nur die erste Entladung Bewegung und feste Einstellung ungefähr in der Mitte des durchlaufenen Bogens; kurz jede Entladungsweise erzeugte bleibenden Magnetismus, und der war bei langem Schließungsdrähte bei der ersten Entladung in seiner ganzen Stärke vorhanden. Von einem Ausschlag des Instruments durch Magnetismus, der während der Entladung der Batterie hervorgetreten und wieder verschwunden wäre, habe ich hier nicht das Geringste bemerkt. Erst bei Anwendung des Ventils kommen bisweilen, doch auch selten, heftige Schwankungen vor, nach denen das Instrument dieselbe oder nahe dieselbe Stellung wieder einnahm, die es vorher gehabt hatte. Enthielt der Schließungsdräht einen grossen Widerstand, so wurden die Eisendrähte fast gar nicht magnetisch. Wenn dagegen die beiden Spiralenpaare auf dem Wege, den ich sogleich angeben werde, selbst so stark magnetisch gemacht waren, dass die aufsen ebenfalls mit einer isolirenden Decke bekleideten Spiralen an einander stiesen<sup>1)</sup>, und man ließ jetzt einen Strom hindurch, der nach vorangegangener Probe sehr wenig magnetisirte, so zerstörte schon eine Entladung der Batterie den grössten Theil des vorhandenen Magnetismus und einige Entladungen mehr brachten die Spiralen in die Stellung, die sie durch diesen Strom annahmen. Jeder elektrische Strom, vorausgesetzt das er nicht ganz schwach ist, besitzt diese Magnetismus zerstörende Kraft in hohem Grade. Fortgesetzte Versuche führten bald dahin, dass stärkerer

1) Dieser Magnetismus hielt sich lange; ich habe das Instrument in der angegebenen Weise magnetisirt stehen lassen und fand noch nach zwei Tagen den Stand fast unverändert.

bleibender Magnetismus bei einem kurzen Schließungsdräht erregt wird, und mit Anwendung des Ventils auch bei einem langen. Für diesen besonderen Fall leistete nur das Magnetometer treffliche Dienste, um leicht diejenigen Arrangements zu finden, wo später am Galvanometer Magnetisirung des Spiegels zu erwarten war.

Ich machte also den Schließungsdräht sehr kurz, indem ich den Strom durch die Spiralenpaare theilte und im Stamm nur  $14' K$  hatte. Ging die Theilströme einander entgegengesetzt, so war der Gang der Beobachtungen folgender. Beim Uebergang von schwächen zu stärkern Ladungen wuchs die durch den bleibenden Magnetismus erzeugte Anziehung ohne nach 2 bis 3 Entladungen sich weiter zu ändern; bei der Rückkehr von den stärkern zu den schwächen Ladungen steigerte sich die Anziehung, erreichte aber auch hier nach zwei bis drei Entladungen eine feste Gränze; beim abermaligen Uebergang von schwächen zu stärkern Ladungen gingen die Spiralen weiter aus einander, der Magnetismus wurde also theilweise zerstört; dann erfolgte bei abermaliger Rückkehr zu den schwächen Ladungen eine starke Anziehung, die bis zur Berührung der Spiralen ging. Wenn die Theilströme gleich gerichtet waren, wichen die Spiralen nach demselben Gesetze von einander ab, doch gestaltete der offenbar nur schwache Magnetismus kein zu weites Ausweichen. Repetitionen gaben ähnliche, doch in den Zahlen nicht ganz übereinstimmende Reihen. Auf die Grösse der Batterie kam wenig an.

Um einige Beispiele zu geben, will ich den Stand, wo die Spiralen an einander stossen, mit 0 bezeichnen, so dass die Zahlen desto gröfser werden, je weiter die Spiralen aus einander gehen; die Scale selbst hatte 0 bei dem oben angegebenen mittlern Stande.

Batt. A + B. Sp. entg. Anfängl. Stand 157. Beob. Stand nach je 3 Entladungen der Batterie.

Lad.	16	24	32	40	48	40	32	24	16	24	32
Stand	131	108	114	112	110	94	78	49	30	72	101
Lad.	40	48	56	48	40	32	24				
Stand	101	100	99	86	58	48	0				

**Sp. gl.** Anfängl. Stand 137. Beob. Stand nach je 3 Entladungen.

Lad. 16 24 32 40 48 40 32 24 16 24

Stand 142 148 149 151 150 153 157 160 163 162

Lad. 32 40 48 40 32 24 16

Stand 154 153 150 155 158 161 163

**Batt. B.** Sp. entg. Anfängl. Stand 141. Beob. Stand nach je 2 Entladungen.

Lad. 16 20 24 28 24 20 16 20 24 28 24 20 16

Stand 109 95 78 73 56 47 27 43 50 50 38 29 0

Eine geringe Verlängerung des Stammes oder der Zweige z. B. schon die Hinzufügung von 8' K zu jedem Zweige schwächte die Wirkungen merklich, sie wurden dagegen etwas gesteigert, wenn man Pl. B in den Stamm einsetzte. Der vergrößerte Widerstand übte also bei einem kurzen Schließungsdrähten den entgegengesetzten Einfluß aus als wie bei einem langen.

Dieselben Resultate, wenn auch in etwas geringerm Maafse, wurden erhalten, wenn man zuerst die Eisendrähte der festen Spiralen allein im einfachen Schließungsdräht magnetisierte, und dann den Strom nur durch die beweglichen hindurchgehen ließ, sowohl in gleicher als entgegengesetzter Richtung. Als Beispiel diene

**Batt. A.** Sp. entg. Anfängl. Stand 169. Beob. Stand nach je 3 Entladungen.

Lad. 16 24 32 40 32 24 16 32 40 32 24 16

Stand 137 114 105 95 89 59 55 90 91 87 53 49.

Wie dieser sonderbare Gang des bleibenden Magnetismus durch Entladungen von wechselnder Stromstärke zu erklären sey, darüber wage ich bis jetzt keine Ansicht auszusprechen; für die obigen Beobachtungen am Galvanometer genügt es nachgewiesen zu haben, daß weiches Eisen durch den elektrischen Strom bleibend magnetisiert wird, daß dieser Magnetismus bei folgenden Strömen derselben Stärke unverändert besteht, jedoch durch Ströme anderer Art wieder zerstört wird. Bedenklich könnte es nur seyn,

ob nach diesen Beobachtungen das oben benutzte Eisendrahtbündel in den Spiralen merklich magnetisirt werden könne, da der Schließungsdräht zu lang ist. Dieses Bedenken verliert aber sogleich seine Bedeutung, wenn man erwägt, daß in dem Maße als der Schließungsdräht länger ward, auch die magnetisirenden Spiralen länger wurden. Der oben bemerkte Unterschied in der Wirksamkeit einer Spirale allein und beider beweist überdiess eine Steigerung des Magnetismus mit der Zahl der Windungen. Directe Versuche, den Magnetismus des Eisendrahtbündels nachzuweisen, habe ich nicht angestellt.

Zur Lösung der Frage, wodurch der Spiegel im Galvanometer senkrecht gegen seine Fläche oder senkrecht gegen die Stromrichtung magnetisirt wird, wurden die folgenden Versuche angestellt. Der Schließungsdräht enthielt im Stamm vor den Zweigen 7' K, hinter ihnen 8' K, die Zweige zw. I; 8' K und Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. (104',1 aeq. Länge) zw. II: Kupferdrahtspiralen (327',1 aeq. Länge), und die Verbindungspunkte der Zweige wurden so gestellt, daß nach Umlegung der Enden des Stamms der Batteriestrom die Zweige in + Richtung und in - Richtung durchlaufen konnte, jene Richtung so wie bisher der Strom durch das Galvanometer gegangen war, diese entgegengesetzt; auf solche Weise ließ sich die veränderte Stellung des Spiegels sicherer angeben. In zw. I wurde abwechselnd Therm. V, Pl. B und Pl. C eingeschaltet, die durch ihre unbedeutenden aequivalenten Längen den Strom nicht hinderten, in größerer Stärke durch das Galvanometer zu gehen.

Batt. A + B; Lad. 40.

in zw. I	G + R	erste Zahl	St. d. Sp.	G - R	erste Zahl	St. d. Sp.	Diff.
Therm. V	+ 4,5	+ 5,0	+ 0,5	- 4,5	- 6,3	- 1,0	1,5 Sch.
Pl. B	+ 2,3	+ 7,0	+ 1,5	- 2,3	- 7,8	- 2,0	3,5
Pl. C	+ 1,0	+ 15,5	+ 4,0	- 1,0	- 16,0	- 5,5	9,5

Das Galvanometer gab nach der zweiten und fünften Column für beide Richtungen denselben Strom an, nur schlug der Spiegel natürlich nach entgegengesetzten Seiten aus.

Der erste Ausschlag, vorausgesetzt, dass der entgegengesetzte Strom vorausgegangen war, fiel wegen der wieder aufgehobenen und umgekehrten Magnetisirung des Spiegels abweichend aus, wie die dritte und sechste Column nachweist. Der Spiegel stellte sich bei + Richtung des Stroms nach +, bei — Richtung nach — (vierte und siebente Column); wenn die Zahlen der Grösse nach etwas von einander abweichen, so liegt es wohl in einer fehlerhaften Annahme des ursprünglichen Standes. Die Differenz beider Stellungen in der achten Column giebt das Resultat unverfälscht. Der positive Strom magnetisirt hiernach —, der negative +, + und — so genommen, dass ein positiver galvanischer Strom + magnetisirt. Je stärker der Widerstand in Zw. I ist, also je schwächer der Strom im Galvanometer, desto stärker fällt die Magnetisirung des Spiegels aus. Ich schliesse daraus, dass nicht der Strom, welchen das Galvanometer anzeigt, sondern der elektrische Strom, welchen Thermometer und Dynamometer angeben, die Magnetisirung bewirkt, indem er durch den Widerstand der Platindräht in seiner Bewegungsweise geändert wird, was indels nur geschieht, wenn der Strom in einem geschlossenen Ringe geht, d. h. durch Zweige fliesst, denn ein grösserer Widerstand im einfachen Schließungsbogen bringt diese Abänderung nicht hervor.

Die Richtigkeit dieser Ansicht wird sich bestätigen, wenn man den Widerstand in dem Zweige anbringt, welcher das Galvanometer nicht enthält; dann muss die Magnetisirung des Spiegels die entgegengesetzte von der oben gefundenen seyn. Als Zw. II länger als I war, also ein schwächerer Stromtheil durch ihn ging, traten die erwarteten Erscheinungen zwar auf, doch in einem geringern Grade. Ich brachte daher gerade umgekehrt wie im vorstehenden Fall Zw. I, der das Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. enthielt, durch Hinzufügung von Kupferdrahtspiralen auf eine aequivalente Länge von 331',4, Zw. II auf 104',9 und verkürzte, um den weiteren Verlauf zu beobachten, diesen Zweig noch mehr.

## Batt. A + B; Lad. 40.

Aeq. Länge von Zw. II	in Zw. II	G + R	erste Zahl	St. d. Sp.	G - R	erste Zahl	St. d. Sp.	Difl.
104,9	Pl. C	+ 10,5	+ 6	—	- 10,5	- 6	+	8,0 Seth.
58,3	Pl. C	+ 10,5	+ 5	—	- 10,7	- 5,5	+	10,2
9,0	Pl. C	+ 10,7	+ 7	—	- 10,5	- 7	+	5,5
9,0	Pl. B	+ 10,0	+ 9	—	- 10,0	- 9	+	2,0

Diese Versuche bestätigen, dass die geänderte Bewegungsweise des Stroms den geschlossenen Ring hindurchgeht, zugleich lehren sie aber auch, dass eine zu grosse Schwächung des einen Stromtheils, wie in Zw. I in den beiden letzten Reihen, zur Fortpflanzung der Stromabänderung nicht geeignet ist; ein anderes später zu erwähnendes Beispiel wird davon einen neuen Beleg geben. Die Stellung des Spiegels ist in der Tabelle nur durch — und + angedeutet, da seine ursprüngliche Stellung nicht ganz zuverlässig war; die Differenz zwischen beiden Ständen in Scalentheilen gibt die Stärke der Magnetisirung am sichersten an.

Grösserer Widerstand in den Zweigen verleiht also dem elektrischen Strom die Eigenschaft in dem geschlossenen Ringe derselben Stahl zu magnetisiren. Dabei ist zu beachten, dass die Richtung, nach welcher der Spiegel magnetisiert wird, eine ganz bestimmte ist. Bezeichnet man nämlich die Richtung, nach welcher ein galvanischer Strom Eisen regelrecht magnetisirt mit gleichlaufend, so erzeugt der Widerstand, welchen der elektrische Strom in einem Zweige erfährt, in diesem Zweige eine zu seiner Richtung entgegengesetzt verlaufende Richtung der magnetisirenden Kraft. Es ist dies um so mehr zu beachten, als bei der Ansicht von einer Entladung der Batterie in alternirenden Strömen die Wirkung des Widerstandes nach beiden Richtungen hin wohl eine gleiche seyn sollte; man wird also den alternirenden Strömen jedenfalls eine besondere Bewegungsweise beilegen müssen, je nachdem der positive Strom von der Innen- zur Außenseite der Batterie geht

oder umgekehrt. Beim Nebenstrom, zu welchem wir jetzt übergehen wollen, tritt diese Forderung noch schärfer und bestimmter hervor.

Ich habe den Nebenstrom für die folgenden Versuche durch die einander gleichen flachen Spiralen *M* und *N* (ihre Gröfse ist oben angegeben) hervorgebracht, die durch eine starke Glastafel getrennt waren. Sie gaben einen auf den Bügel Null reducirten Nebenstrom = 0,880<sup>1)</sup>. Schon oben ist angeführt worden, dass nach den Angaben des Thermometers und Dynamometers der Nebenstrom in seiner Bewegungsweise mit dem Hauptstrom ganz übereinstimmt, nur finden die Oscillationen in entgegengesetzter Richtung statt. Standen daher die Spiralen *M* und *N* so, dass auf beiden die Drahtwindungen nach derselben Richtung ließen (Sp. gl.) und trat der positive Strom der Batterie oder der Hauptstrom *vorn* in *M* ein, so kam der Nebenstrom aus *N* als positiv (+ Richtung) ebenfalls von *vorn* her und von *hinten* als negativ (- Richtung). Die Spirale *N* ließ sich auch umgekehrt aufstellen, worauf die Windungen beider Spiralen entgegengesetzt ließen (Sp. entg.); dann hatte beim Eintritt des Hauptstroms *vorn* in *M* der Nebenstrom seine + Richtung von *N* aus *hinten*, seine — Richtung *vorn*.

Zunächst wurde der Nebenstrom zugleich mit dem Dynamometer und dem Galvanometer beobachtet. Die Batterie *A+B*, bis zu 40 geladen, war mit dem Schließungsdräht 3' Funkenmesser 2' feste Spiralen des Dynam. 4' Sp. *M* und 8' versehen. Die Spirale *N* war durch 16' Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. und die beweglichen Spiralen des Dynamometers geschlossen, wobei die letztern so eingereiht waren, dass der Nebenstrom sie in seiner + Richtung in der dem Hauptstrom entgegengesetzten Richtung und in seiner — Richtung, nachdem also die Enden des Bügels an *N* umgelegt waren, in der mit dem Hauptstrom gleichen Richtung durch-

1) Spiralen von einer bedeutenden aquivalenten Länge sind hier vortheilhaft, weil sonst der Nebenstrom durch den langen Bügel zu sehr geschwächt wird.

flos. Der Spiegel des Galvanometers blieb durchweg ruhig<sup>1)</sup>.

Am Dynamometer dagegen ergaben sich folgende Zahlen:

Sp. entg.	+	Richtung des Nebenstroms (von hinten)	+11,7
"	-	" "	(von vorn) - 8,0 <sup>2)</sup>
Sp. gl.	+	" "	(von vorn) +11,0

" - " " " (von hinten) - 7,8

Die vorausgesetzte Richtung des Nebenstrom wird also abermals bestätigt. Wenn die Spiralen stärker abgestossen als angezogen werden, so hat dies in dem Nebenstrom seinen Grund, welchen die festen Spiralen auf den beweglichen induciren und der im ersten Fall den Nebenstrom von  $n$  verstärkt, im andern schwächt. Nach der Berechnung ist der Nebenstrom von  $N$  (auf den Hauptstrom als Einheit bezogen) = 0,440, der Nebenstrom der Dynamometerspiralen = 0,115; es wirkt also bei der Abstossung ein Nebenstrom = 0,555, bei der Anziehung ein Nebenstrom = 0,325, doch weiter lässt sich die Berechnung nicht führen, weil der Gesamtwiderstand im ersten Fall etwas grösser, im andern etwas kleiner ausfällt.

Dem Nebenstrom fehlt nach diesem Versuch gänzlich die magnetische Kraft; er lenkt weder den Galvanometerspiegel ab, noch erheilt er ihm bleibenden Magnetismus. Mit dem Magnetometer hatte ich dasselbe Resultat erhalten; die Eisendrähte desselben wurden entweder gar nicht magnetisiert oder nur ganz schwach, kaum merklich, was denn seinen Grund, wie später gezeigt werden wird, in einem andern Umstände hatte. Waren dagegen die Eisendrähte vorher magnetisiert, so wurde dieser Magnetismus schnell zerstört, in welcher Richtung auch der Strom durch das Instrument ging.

Diese Magnetismus zerstörende Kraft des Nebenstroms lässt sich hier durch den galvanischen Inductionsstrom nach-

1) Der Dämpfer stört also die früheren Beobachtungen nicht, weil der in ihm erregte Nebenstrom keine Wirkung auf den Spiegel ausübt.

2) Die Spiralen des Dynamometers standen in den drei letzten Reihen etwas weiter von einander ab, als in der ersten, weil sonst bei gleicher Richtung der Ströme ein Funke überschlug.

weisen, welcher durch den verschwindenden Magnetismus des Eisendrahtbündels in den beiden mit einander verbundenen Kupferdrahtspiralen entsteht. Hierzu leitete ich den Hauptstrom der bis 40 geladenen Batterie A durch Sp. M und 14' K und schaltete in den die Spirale C schließenden Bügel von 26' K das Galvanometer  $\frac{1}{2}$  gl. und die beiden das Eisendrahtbündel enthaltenden Spiralen ein, wieder so weit vom Galvanometer entfernt, dass keine Störung stattfinden konnte. Die Spiralen wurden erst in den Hauptdraht ohne M gebracht, durch 6 malige Entladung der Batterie magnetisiert und dann in den Nebenstrom eingeschlossen worauf einmal beobachtet wurde; darauf wurden sie wieder in dem Hauptstrom durch einmalige Entladung der Batterie magnetisiert und in den Nebenstrom zu einer neuen Beobachtung eingereiht u. s. f. War dabei die Verbindung der Spiralen mit dem Galvanometer der Art, dass die Richtung in welcher der Entladungsstrom magnetisiert hatte, durch das Galvanometer wie bisher im Hauptstrom ging, so soll dies mit Sp. gl. bezeichnet werden, war die Verbindung die entgegengesetzte, so mag dies Sp. entg. seyn. Auf die Verbindung der Enden des ganzen schließenden Bügels mit der Spirale N kam nichts an. Die Ablenkungen des Spiegels waren:

$$\text{Sp. gl.} + 22 + 20 + 23 + 19 + 20 + 21$$

$$\text{Sp. entg.} - 20 - 24 - 20 - 23 - 23$$

Die Ablenkungen des Spiegels entsprechen dem inducirten galvanischen Strom durch Zerstörung des Magnetismus im Eisendrahtbündel; er verläuft in derselben Richtung wie der magnetisirende Strom, giebt also bei Sp. gl. einen +, bei Sp. ent. einen — Ausschlag des Spiegels. Die Ablenkung ist hier nach beiden Seiten gleich groß, weil der Nebenstrom selbst nicht magnetisiert; ließ man also die Zwischenentladungen der Batterie durch die das Eisendrahtbündel enthaltenden Spiralen fort, so würden in beiden Fällen die Ausschläge des Spiegels schnell kleiner und er kam bald zur völligen Ruhe. Eine Vergrößerung der Batterie steigerte die Wirkung nicht merklich.

Es fragt sich weiter, ob auch der Nebenstrom diejenige

Abänderung annehmen kann, wonach er den Galvanometer-Spiegel bleibend magnetisirt. Da der Nebendraht schon einen geschlossenen Ring bildet, so wurde Sp. N nur durch Galv.  $\frac{1}{2}$  Pl. C und 1' K geschlossen, als Batterie A+B Lad. 40 genommen und ihr Schließungsbogen wie in der letzten Reihe gelassen. Der Galvanometerspiegel bewegte sich bei jeder Richtung des Nebenstroms nur bei der ersten Entladung der Batterie und blieb dann ruhig in der Stellung stehen, welche er durch bleibenden Magnetismus annahm. Es ergab sich:

+ Richtung des Nebenstr. Erster Ausschlag + 6, Stellung d. Sp. nach +  
 — Richtung des Nebenstr. Erster Ausschlag — 6, Stellung d. Sp. nach —

Die Differenz der Einstellungen des Spiegels betrug 3,5 Scalentheile. Der Nebenstrom erhält also wie der Hauptstrom in den Zweigen durch Widerstand eine magnetisirende Kraft deren Richtung ebenfalls wie beim Haupstrom der Richtung des Nebenstroms entgegengesetzt verläuft. Mit der Annahme eines alternirenden Hauptstroms hat man natürlich auch einen alternirenden Nebenstrom. Scheint nun bei diesem die Richtung noch gleichgültiger zu seyn als bei jenem, da sie sich durch Ablenkung des Galvanometerspiegels nicht nachweisen lässt, so tritt sie doch hier, wo Widerstand die Abänderung der Strombewegung veranlaßt, in aller Schärfe hervor, und dies zeigt, daß man von Anfang an die Elektricitätsbewegung in den alternirenden Strömen nicht als ganz gleichartig ansetzen darf.

Von dem Strom der Batterie, welcher den Galvanometerspiegel ablenkt und der sich bei der Stromtheilung von dem eigentlich elektrischen Strom schon gänzlich ablöst, findet entweder keine Uebertragung durch Induction statt oder, was naturgemäßer seyn möchte, die Induction richtet sich nach den galvanischen Gesetzen, d. h. sie giebt für jede Oscillation eine alternirende Strömung, die im Galvanometer nicht bemerkbar ist. Dann wären dies aber wieder galvanische Ströme von einer Stärke, die weder das Dynamometer noch das Thermometer afficiren, die also mit

unsern Beobachtungsmitteln nicht nachgewiesen werden können.

Wir haben also im elektrischen Strom eine Abänderung seiner Bewegungsweise kennen gelernt, in der er bleibenden Magnetismus erzeugt ohne die Magnetnadel abzulenken. Es entsteht hiernach die neue Frage, ob diese Abänderung sich vom Hauptstrom auf den Nebenstrom übertrage. Wenn einer von den Zweigen, in welchen die genannte Modification durch Widerstand hervorgerufen ist, inducirt, so entsteht nur ein schwacher Nebenstrom; ich griff daher auf das Gaugain'sche Ventil zurück, welches nicht nur für das Galvanometer starke Ströme erzeugt, positiv in dem einen, negativ in dem andern Zweige, sondern auch den Spiegel bleibend magnetisch macht und zwar in der Weise, als wenn die eben genannten Ströme diesem Magnetismus nach den bekannten Gesetzen hervorriefen. Unter den vielen Ventilen, die ich benutzt habe, war keins bei wenig Widerstand in den Zweigen so wirksam, als das, welches mir Geissler in Bonn herzustellen die Geselligkeit gehabt hat. Es giebt bei der Anordnung des Schließungsdräts, die Feddersen angewandt hat, einen 40 bis 50 fachen Ausschlag, wo derselbe nur einen 16 fachen erhalten hatte<sup>1)</sup>. Es besteht aus einer hohlen gläsernen Kugel von  $2\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser, die nach unten in eine längere am Ende geschlossene Röhre ausläuft. An zwei einander gegenüberstehenden Seiten ist die Kugel etwas ausgezogen und dort sind zwei inwendig mit Glas überkleidete Platindrähte eingeschmolzen, der eine (spitze) endigt mit dem ihm umschließenden Glase, der andere trägt vorn eine mit Platinblech überkleidete Messingscheibe (Fläche) von 8" Durchmesser; die Distanz zwischen Spitze und Fläche beträgt eine Linie und die Kugel ist ganz luftleer. Dieses Ventil hat aber die bisher nicht beobachtete Eigenthümlichkeit, dass die Zweigströme den Galvanometerspiegel nur stark ablenken, wenn der positive Strom von der Spitze zur Fläche geht, da es dagegen ganz schwach und unentschieden bald wie Fläche, bald wie

1) Diese Ann. Bd. CXV, S. 336.

Spitze wirkt, wenn der positive Strom von der Fläche zur Spitze geht. Bei stärkeren Strömen ist die Ablenkung des Spiegels meist wie von Spitze zu Fläche, doch immer unbeträchtlich. Diese Eigenthümlichkeit, die nach den bisher aufgestellten Ansichten wohl schwer zu erklären seyn möchte, macht zwar das Instrument für einige Untersuchungen untauglich, dafür bestimmt es aber die Richtung des Nebenstroms in der oben angegebenen Weise, was ein anderes Ventil, dessen beide Seiten wirken, nicht leisten kann. Ich weifs nicht, ob diese Einseitigkeit des Ventils damit zusammenhängt, daß die Platindecke der Scheibe sich etwas faltig verschoben hat, oder ob sie eine Folge des ganz luftleeren Raumes ist; Versuche mit ähnlichen Ventilen ohne Platindecke werden allein hierüber Auskunft geben können<sup>1)</sup>.

Bei dem folgenden Versuche diente A auf 32 geladen als Batterie (bei dieser Ladung wirkte das Ventil am stärk-

1) Hr. Geissler verfertigte mir zuerst nach vielen mißlungenen Versuchen 4 Ventile, von denen 3 während des Transports verunglückten; theils waren die Scheiben abgebrochen, theils war die die Platindrähte überkleidende Glasmasse an der Einschmelzstelle gesprungen und der Draht dort verbogen. Das erhaltene Ventil mit einer einfachen Messingscheibe und 2" Luftdruck wirkte bei den Versuchen mittelst des Magnetometers einen Tag hindurch gut und zweiseitig d. h. regelrecht über Fläche und über Spitze. Am andern Tage fand ich einen Sprung im Glase, und Luft war in die Kugel gedrungen. Auf meinen Vorschlag würden fernerhin die Messingscheiben mit Platinblech belegt, denn bei meinem gewöhnlichen Ventile zeigte die Scheibe bald Brandflecke und diels sollte verbüttet werden, da ein Reinigen nicht möglich ist. Von zwei derartigen Ventilen kam nur das oben angeführte heil an, am andern war wieder die Scheibe samt Stiel abgebrochen. Es wäre wohl zu wünschen, daß ein Physiker in Bonn sich für diese Ventile interessirte und die Wirkungsweise derselben bei verschiedenen Constructionen und verschiedenem Luftdruck prüfe. Sie verdienen eine allgemeinere Verbreitung, denn theils ist ihr Gebrauch bequem, ohne die jedenfalls umständliche Anwendung der Luftpumpe, theils sind ihre Wirkungen bedeutend und zur Vergleichung verschiedener Reihen von gleich bleibender Stärke; das meinige wenigstens habe ich mehrere Monate immer mit gleichem Erfolge benutzt. Ueberdies ist der Preis eines solchen Ventils in Verhältniß zu andern sehr niedrig.

sten); der Schließungsdräht bestand aus 12<sup>1</sup>/<sub>2</sub> K im Stamm und aus den beiden Zweigen: Zw. I mit 6' und Sp. M, Zw. II aus Kupferdrahtspiralen von 159<sup>1</sup>/<sub>4</sub> aeq. Länge. Zu M parallel durch die Glasscheibe getrennt stand Sp. N geschlossen durch 12' K und Galv. 1/2 g. Die Enden dieses Bügels konnten umgelegt, und so der Nebenstrom in + und - Richtung durch das Galvanometer geleitet werden, beide Richtungen wieder in ihrer Bedeutung für den gewöhnlichen Batteriestrom genommen. Wird das Ventil, die Spitze nach der Innenseite der Batterie zu, in Zw. I gestellt, so entsteht in diesen nach Aussage des Galvanometer ein negativer Zweigstrom; er lenkt den Spiegel stark nach — ab und macht ihn bleibend — magnetisch, d. h. derselbe nimmt eine Stellung nach + an. Ueberträgt sich nun diese magnetisirende Kraft auf N, so muß der inducirete Nebenstrom in seiner + Richtung, wie früher dem gewöhnlichen Hauptstrom entgegengesetzt genommen, den Spiegel ebenfalls nach + und in seiner — Richtung nach — einstellen. Wird umgekehrt das Ventil, die Spitze wie vorher, in Zw. II gestellt, so entsteht in Zw. I nach dem Galvanometer ein starker positiver Strom, der den Spiegel nach + ablenkt und ihn + magnetisch macht. Ueberträgt sich die magnetisirende Kraft, so stellt sich der Spiegel im Nebenstrom bei + Richtung nach —, bei — Richtung nach +. Der Versuch gab keine Ablenkung des Galvanometerspiegels mit Ausnahme bei der ersten Entladung der Batterie für jeden Fall, durch welchen Ausschlag sich der Spiegel neu einstellte; dies letztere geschah in folgender Weise:

	Differenz
Vent. in Zw. I + Richtung des Nebenstr. Spiegel stellt sich nach +	{ 12 Sch.
" " " — " " " " " " " " " " " — "	
Vent. in Zw. II + " " " " " " " " " " " " " — "	} 9 Sch.
" " " — " " " " " " " " " + "	

Die durch das Ventil erzeugten, dem Galvanometer nach starken Ströme, positiv in dem einen, negativ in dem andern Zweige, übertragen sich auch hier entweder gar nicht durch Induction, oder was naturgemäßser erscheint, sie in-

duciren nach galvanischer Weise alternirende Ströme. Die Abänderung des elektrischen Stromes dagegen, welche bleibenden Magnetismus hervorruft, überträgt sich durch Induction nach den für den elektrischen Strom gültigen Gesetzen.

Man könnte vielleicht noch annehmen, dass die magnetisirende Kraft nicht aus einer Abänderung des elektrischen Stroms hervorgehe, sondern aus einem besondern Strome, der zwar eine Magnetenadel nicht ablenkt, doch Eisen oder Stahl zu magnetisiren im Stande ist. Gegen diese Annahme spricht zwar schon die oben angeführte Thatsache, dass Widerstand in einem Zweige nicht mehr die gleich starke Wirkung hervorbringt, wenn der Strom in dem andern Zweige zu schwach wird; indessen schien es mir doch wünschenswerth, diesen Punkt noch direct zu entscheiden. Zur Batterie *A*, geladen auf 32, hatte der Stamm  $12\frac{1}{2}' K$ , Zw. I  $4'$  und Sp. *M*, Zw. II  $4'$  und Sp. *N*. Zwischen beiden Spiralen stand Spirale *P* von  $11' K$  in  $3\frac{1}{2}$  Windungen, die den inducirten Strom durch einen Bügel von  $12'$  und Gav.  $\frac{1}{2}$  gl. leitete. Die Drahtwindungen in *M* und *N* waren entgegengesetzt, in *M* und *P* gleichlaufend, so dass, wenn man das vordere Ende der Sp. *P* mit *a*, das hintere mit *b* bezeichnet, die + Richtung des von *M* inducirten Nebenstroms von *a* und des von *N* inducirten von *b* ausging. In Zw. I stand das Ventil, die Spitze nach der Innenseite der Batterie zu. War nun zuerst Sp. *N* hinreichend weit von *P* getrennt, so stellte sich dem vorigen Versuch entsprechend in der + Richtung von *a* des hier schwächeren Nebenstroms der Spiegel nach +, in der — Richtung von *b* nach —; die Differenz betrug 1,8 Scalentheile. Inducirte umgekehrt *N* allein, indem *M* von *P* hinreichend weit abgerückt war, so stellte sich der entgegengesetzten Windungen wegen der Spiegel ebenfalls nach +, wenn der Strom von *a* kam, und wenn er von *b* kam nach —; die Differenz war 1,2 Scalentheile. Waren hierauf beide Spiralen *M* und *N* an *P* gerückt und inducirten sie zu gleicher Zeit einen entgegengesetzten gerichteten Strom, so fiel

der elektrische Nebenstrom fort, aber zugleich änderte der Spiegel seine Stellung auch nicht mehr. Somit stammt die magnetisirende Kraft nicht von einem besondern Strom her der hier verstärkt worden wäre, sondern sie hängt mit dem elektrischen Strom zusammen, der irgend eine Veränderung in seiner Bewegungsweise erlitten hat. Mit Batt.  $A + B$  betrugten die Differenzen 2,8 und 2,0, aber bei gleichzeitiger Induction beider Spiralen änderte der Spiegel wiederum seine Stellung nicht. Als Spirale  $N$  umgekehrt war und ihre Windungen mit den andern in gleicher Richtung ließen, inducirten  $M$  und  $N$  einen gleichgerichteten, also stärkern elektrischen Strom, dem jedoch die magnetisirende Kraft fehlte, weil sie von beiden Spiralen aus in entgegengesetzter Richtung verlief.

Die vorstehende Untersuchung hat im Entladungsstrom der Batterie zwei Arten von Strömen nachgewiesen, einen, der in allen Beziehungen den galvanischen Gesetzen folgt, und einen, der sich nach den elektrischen Gesetzen richtet. Jener, er mag der Kürze wegen der galvanische heißen, lenkt den Gavanometerspiegel ab, macht ihn aber, da er nur schwach ist, nicht bleibend magnetisch; der andere Strom, der elektrische, zeigt sich im Thermometer und Dynamometer, er lenkt die Magnetnadel nicht ab, zerstört vorhandenen Magnetismus und erlangt in dem geschlossenen Ringe der Zweige durch Widerstand eine Abänderung, wonach er Eisen oder Stahl in der seiner Richtung entgegen gesetzten Richtung magnetisiert. Dieselbe Eigenschaft, jedoch in gleichlaufender Richtung, erlangt auch der einfache Strom, wenn der Schließungsdräht kurz ist und nach v. Lip harts Versuchen<sup>1)</sup> in einer mit steigender Temperatur mehrfach wechselnden Richtung, wenn der Schließungsdräht überaus lang ist.

Es kann meine Absicht nicht seyn, die Bewegungsweise des elektrischen Stroms nachweisen zu wollen, denn für die magnetisirende Kraft fehlt bis jetzt noch jeder feste Anhaltspunkt; nur soviel scheint mir sicher zu seyn, daß

1) Diese Ann. Bd. CXVI, S. 513.

man die Bewegung der doch wohl polaren Moleküle des Schließungsdrahts und der Glasmoleküle in der Batterie werde in Betracht ziehen müssen, da eine blos strömende Elektricität, woran man sich bis jetzt hält, nicht ausreichen dürfte.

Ueber den Ursprung des galvanischen Stroms möchte ich eine Vermuthung wagen. Kohlrausch<sup>1)</sup> hat zuerst die Elektricität, welche die Flasche ladet, nach zwei Seiten verwandt, zur disponiblen Ladung und zum verborgenen Rückstand. Nach ihm soll dieser in einer elastischen Nachwirkung der Glasmoleküle seinen Grund haben, nach andern in dem Eindringen der Elektricität in die Glasmasse; beide Ansichten kommen darin überein, dass sie einen Theil der die Flasche ladenden Elektricität fester mit dem Glase in Verbindung bringen und dadurch beide Seiten der Flasche in eine engere Beziehung zu einander setzen. Wenn sich die Flasche entladet, so verliert sie offenbar nicht nur die disponibile Ladung, sondern auch einen Theil von dem sogenannten verborgenen Rückstand. Mir scheint es nun, dass dieser Rückstand, um der engern Verbindung beider Seiten willen, wohl im Stande seyn möchte, einen schwachen galvanischen Strom zu erzeugen, der dann, wie die Beobachtungen lehren, der Quantität der zur Ladung verwandten Elektricität proportional wäre, weil zu ihr ein proportionaler Rückstand sich bildete. Diese Ansicht dürfte darin eine Stütze finden, dass v. Oettingen in seinen Versuchen mit dem Galvanometer<sup>2)</sup> einen negativen Rückstand nachweisen konnte; denn sind die Glasmoleküle beim Rückstand betheiligt, so können sie bei den heftigen Oscillationen des elektrischen Stroms wohl am Schluss eine negative Stellung annehmen, während es mir wenigstens nicht glaublich ist, dass der in der Batterie nach der Entladung über die Kugeln des Funkenmessers bleibende Rückstand von negativer Elektricität gebildet seyn sollte. Wenn z. B. nach S. 527 der cit. Abhandlung bei der Schlagweite von

1) Diese Ann. Bd. XCI, S. 56.

2) Diese Ann. Bd. CXV. S. 513.

0,45 Millimeter die Ablenkung des Galvanometerspiegels im Entladungsstrom + 34 und im Strom des Rückstandes — 8,2 betrug, so wäre nach v. Oettingen noch der dritte Theil der ursprünglichen Ladung in der Batterie gewesen ( $\frac{1}{2}$  entladen und  $\frac{1}{2}$  negativ im Rückstand), und dieser große Theil hätte sich als negative Elektricität schon durch das rohste Elektrometer nachweisen lassen. Ich selbst konnte mit einem so langen Schließungsdräht keine Versuche anstellen.

### III. Ueber Absorption des Lichts bei farbigen Flüssigkeiten; von F. Melde.

1. Vor einiger Zeit habe ich in diesen Annalen Bd. CXXIV, S. 91 über eine Untersuchung berichtet, welche angestellt wurde, um zu sehen, ob Absorptionsstreifen, die eine Flüssigkeit bei durchgehendem Lichte zeigt, ihre Lage ändern, wenn ihr ein zweiter Stoff zugesetzt wird, der keine neue chemische Verbindung erzeugt. Die Stoffe, deren ich mich bediente, waren: Carmin, schwefelsaures Kupferoxyd-ammoniak und chromsaures Kali. Das Resultat der Untersuchung war, dass die Carminstreifen, bei der Mischung des Carmins mit einem oder den beiden andern Stoffen verschoben wurden. Es ist mittlerweile eine andere interessante Frage gestellt worden, nämlich: ob auch die veränderte Temperatur allein bei einer Flüssigkeit welche Absorptionsstreifen zeigt, eine Verschiebung der letztern bewirken kann. Hr. Feussner hat in dem Laboratorium des Hrn. Magnus in Berlin verschiedene Stoffe mit Rücksicht auf diese Frage untersucht und ist zu dem Resultate (Sitzungsber. d. Berl. Akad. v. 30 März 1865) gelangt, dass durch Temperaturverminderungen die Streifen nicht nur verschoben werden können, sondern dass sogar eine Vermehrung der Streifen hervorgerufen werden kann.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese ganzen Erscheinungen von Interesse sind und daß bei ihrer Verfolgung noch manches interessante Resultat zum Vorschein kommen wird. Mit Rücksicht hierauf habe ich mir wiederum drei Stoffe ausgewählt und dieselben in Beziehung auf die bei den Mischungen auftretenden Veränderungen der Absorptionsverhältnisse, sowie die durch Temperatur bewirkten Veränderungen geprüft. Ich bin hierbei, namentlich was die von mir zuerst gestellte Frage betrifft, einen Schritt weiter gegangen und habe gefragt: in welchem Sinne treten die Veränderungen ein? Lassen sich aus den bis jetzt vorliegenden Thatsachen allgemeinere Schlussfolgerungen ableiten?

Die drei Stoffe waren: Anilinblau, Fuchsin, und die Pikrinsäure. Das Lösungsmittel war 90 prozentiger Alkohol. Die Normalflüssigkeiten wurden auf die Weise gebildet, daß 0,05 Grm. der festen Stoffe, in 120 Cubikcentim. Alkohol gelöst wurden. Von diesen Flüssigkeiten oder ihren Mischungen wurden zunächst 5 Cubikcentim. in das Parallelgefäß gebracht und geprüft, hierauf die Verdünnungen vorgenommen.

2. Um überhaupt bei der Untersuchung hierher gehörender Erscheinungen die Schärfe der Beobachtung zu erhöhen und bei der Darstellung der Erscheinungen sich bestimmter ausdrücken zu können, dürften die folgenden Be trachtungen vielleicht Beachtung verdienen.

Selbst die Untersuchung weniger farbiger Flüssigkeiten oder fester Körper zeigt, daß die Absorption in doppelter Hinsicht aufzufassen ist; in Rücksicht auf *Qualität* und *Intensität*. Der Name *Qualität* soll sich auf die *Art* der Lichtstrahlen beziehen, bei welchen eine Absorption bemerkbar ist. Allgemein gesprochen kann sich letztere entweder auf sämtliche oder nur auf einige, wie die rothen oder die violetten oder die mittleren beziehen. Genauer läßt sich aber der Begriff der Qualität in folgender Weise bestimmen. Sieht man sämtliche Strahlen ihrer Natur nach, vermöge deren sie beim Zusammenwirken weisses

Licht erzeugen, als gleichwerthig an, so ist die ganze Menge derselben repräsentirt auf der Länge eines Farbenbandes, das man von einem Ende bis zum andern in eine willkürliche Zahl gleicher Theile theilen kann. Diese Eintheilung ist in der Scale der jetzt verbreiteten Spectralapparate in bequemer Weise gegeben. Bei meinem Apparate liegt das rothe Ende nahezu bei dem Scalentheil 20, das violette bei 150; das ganze Farbenband nimmt demnach eine Länge von 130 Theilstrichen ein. Erstreckt sich nun die Absorption auf 130 Theilstriche hin, d. h. auf sämmtliche Farben, so kann man sagen, ihre Qualität sey *total*, und bezeichnet man den Werth der Qualität allgemein mit  $q$ , so kann die totale Qualität mit 1 bezeichnet werden, d. h. es ist in unserm Falle  $q = 1$  zu setzen.

Im Gegensatze hierzu kann man von einer *partiellen* Qualität reden in dem Falle, wo sich die Absorption nur auf einen Theil der gesammten Spectrums erstreckt, gleichgültig ob dieser Theil ein zusammenhängender ist, oder nicht. Wäre z. B. die Absorption bemerklich zwischen den Theelpunkten 35 bis 60 und von 130 bis 150 so wären hier  $25 + 20 = 45$  Theile zu rechnen und unser  $q$  hierbei offenbar  $= \frac{45}{130} + \frac{3}{10}$  zu setzen. Ein Stoff also, der sämmtliche Strahlen ungehindert durchlässt, besitzt eine Absorption, für welche  $q = 0$  ist.

3. Wesentlich verschieden hiervon ist der Begriff der *Intensität* der Absorption. Letztere kann nämlich so wirken, daß entweder auf der ganzen Länge oder an einzelnen Stellen das Licht vollkommen ausgelöscht ist, und in diesem Sinne kann man von einer vollkommenen oder *totalen* Intensität reden. Die Absorption kann aber auch so wirken, daß sie auf der ganzen Länge oder an einzelnen Stellen das Licht nicht vollkommen auslöscht, sondern nur schwächt und in diesem Sinne kann man von einer theilweisen oder *partiellen* Intensität reden. Bezeichnet man die Intensität mit  $i$ , so wäre, wenn man die totale gleich 1 setzt, die partielle kleiner als 1 anzunehmen. Während

man jedoch bei dem  $q$  bestimmte numerische Werthe gleich oder kleiner als 1 angeben kann, ist man in Beziehung auf diese Bestimmtheit bei dem  $i$  nicht in derselben Lage, und es bleibt da zunächst nur eine allgemeinere Bezeichnung in Worten oder Zeichen übrig. Derjenige, welcher häufige Beobachtungen angestellt hat, erlangt nämlich was diese Schätzung von  $i$  betrifft immerhin eine gewisse Sicherheit und er wird wohl sagen können, wann  $i$  vollkommen, wann die absorbirten Stellen nur halbdunkel (einerlei mit halbhell), wann sie noch deutlich bemerkbar, wann sie eben kaum noch bemerkbar sind. Bei der Notirung der Gränzen der Absorption kann man leicht mit Rücksicht auf die hier angenommenen vier Grade die nöthigen Bezeichnungen zum Unterschiede anbringen, etwa durch Beisetzung von  $v$  (=vollständig);  $hd$  (= halbdunkel = halbhell);  $db$  (= deutlich bemerkbar);  $kb$  kaum bemerkbar.

Um jedoch in dieser Schätzung der angenommenen Grade der Intensität mit grösserer Sicherheit und Leichtigkeit zu Werke zu gehen, ist eine Vergleichung des Absorptions-spectruums mit einem freien Spectrum nothwendig und zwar nicht etwa so, dass man das Parallelgefäß wegnimmt und wieder vorsetzt, sondern auf diese Weise, dass man gleichzeitig beide Spectren im Gesichtsfelde hat. Zu dem Ende habe ich folgende Methode angewandt. Es ist in mancher Beziehung erwünscht, nicht das gesamme Gesichtsfeld mit Farben gefüllt zu haben, sondern vielmehr es in seiner Gewalt zu haben die Höhe des Spectrums beliebig zu verändern und überhaupt auch die Scale entweder über oder auf oder unter das Spectrum fallen zu lassen. Eine Einrichtung, durch welche es ermöglicht wird die Höhe des Spalts zu verändern, kann natürlich leicht getroffen werden; es war mir jedoch erwünscht, diese durch die Hand des Mechanikers sogleich an dem Apparate, den ich aus der Werkstätte des Hrn. Steinheil in München bezog, hergestellt zu sehen. Die Fig. 8 Taf. I zeigt diese Einrichtung. Die Schrauben's haben zunächst den Zweck, das seitliche Prisma, welches bei meinen Untersuchungen ganz wegge-

nommen wurde, für gewöhnlich festzumachen. Mittelst ihrer, sowie der Schrauben  $s$ , können jedoch auch zwei Backen  $P$  und  $P_1$  aufgeschraubt werden, zwischen denen sich mittelst Reibung die Schieber  $o$  und  $u$  feststellen lassen, um so die Höhe des Spalts, in der Figur mit  $\alpha\beta$  bezeichnet, beliebig zu verändern und beliebig nach Oben und Unten hin zu verlegen. In diesen Raum zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  habe ich weiterhin noch ein Metallplättchen  $m$  eingeschoben, welches ebenfalls durch die Verschiebung von  $o$  und  $u$  leicht an eine beliebige Stelle hingeschoben werden kann, so dass also hierdurch das Gesichtsfeld zwei Spectralbilder, das eine durch das Spaltstück  $\alpha\alpha$ , das andere durch  $\beta\beta$  erzeugt, erhält. Da  $P_1$  fest ist, so wird sich unter ihm die Platte  $Q$  durch die Mikrometerschraube bewegen lassen müssen, um die Breite des Spalts zu verändern. Die Theile  $m$ ,  $o$  und  $u$  wurden nun so gestellt, dass in dem, durch  $m$  erzeugten, dunklen Raum das Bild der Scale erblickt wurde; ferner wurde das Parallelgefäß jedesmal in eine solche Höhe gebracht, dass durch das Stückchen  $\beta\beta$  das Absorptionsspectrum erzeugt wurde, während das über die Flüssigkeit durch  $\alpha\alpha_1$  dringende Licht das freie Spectrum lieferte. Letzteres wird demnach im Gesichtsfeld als das unterste erblickt. Die richtige Stellung des Flüssigkeitsniveaus kann auf zweifache Weise erreicht werden, entweder dadurch, dass man das Parallelgefäß auf ein Tischchen stellt, dessen Platte durch eine Schraubenvorrichtung gehoben und gesenkt werden kann, oder auch dadurch, dass man ein für allemal bei feststehender Platte des Tischchens dieselbe Quantität Flüssigkeit eingießt, welche eben das Zustandekommen der beiden Spectren ermöglicht.

4. Was weiterhin die Methode der Beobachtung anlangt, so habe ich bis jetzt keine andere Lichtquelle gewählt als die Sonne, nachdem sie ihr Licht durch ein mit Oel getränktes Papier gesandt hatte, statt dessen man vielleicht auch ein mattes Glas anwenden kann. Die Reinheit des Spectrums, die nicht blendende Helligkeit, die Constanze der Lichtquelle können bei dieser Beobachtungsmethode immer

gerühmt werden. Will oder kann man die unter 3 beschriebene Einrichtung nicht machen, so können namentlich die äussersten Linien A und H, wenn sie deutlich sichtbar geworden sind, die Anzeige seyn, daß die Gränzen des Spectrums nicht wesentlich mehr von der Absorption beeinflusst werden. Ferner habe ich es gerathen gefunden, in einem mässig dunklen Zimmer zu beobachten, und sowohl die Gasflamme, welche die Scale beleuchtete, als auch die helle Papierscheibe fürs Auge abzublenden. Trifft man nicht besondere Vorkehrungen, so wird von den Wänden des Parallelgefäßes, wenn sonst völlige Helligkeit im Zimmer herrscht, immerhin ein nicht unbeträchtlicher Theil weissen Lichts ins Objectivrohr geworfen. Ebenso sind die von dem Ocularrohr reflectirten hellen Bilder der Fenster wenn sie aufs Gesichtsfeld des Spectrums fallen, störend. Die Abblendung der Gasflamme und des Papiers dürfte deshalb gerathen seyn, damit das Auge nicht gereizt werde und zu thränen anfange, wodurch eine Beobachtung, wegen der auf der Hornbaut sich anhäufenden Flüssigkeit und der hierdurch erzeugten Diffusion des Spectralbildes eine Beobachtung geradezu unmöglich wird.

Macht man Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur, so wird es gerathen seyn, die Flüssigkeit in ein Bechergläschen zu thun und in unveränderter Stellung vor dem Spalte anzubringen, etwa so wie es Fig. 9 Taf. I zeigt. Mit r sind die beiden Ringe bezeichnet, die das Becherglas in constanter Lage erhalten. Durch das Loch l des Deckels, den man am besten aus Zinkblech anfertigt, kann ein Thermometer eingesetzt werden.

Es ist lästig bei intensiven Farbstoffen grössere Mengen Verdünnungsflüssigkeit anwenden zu müssen, welche man vielleicht auf umständliche Weise erst wieder zu andern Zwecken nutzbar machen kann. Um dem zu entgehen, habe ich eine Halbirungsmethode angewandt. Hat man z. B. das ursprüngliche Flüssigkeitsquantum von 5 Cubikcentim. mit noch 15 Cubikcentim. verdünnt, so kommen auf eine gewisse Menge p des Stoffs 20 Cubikcentim. Verdünnungs-

flüssigkeit; wollte man nun noch 10 Cubikcentim. hinzusetzen, so kommen auf  $p$  jetzt 30 Cubikcentim. Dieselbe Verdünnung wird aber auch erzielt, wenn man die 20 Cubikcentim. halbiert und hernach statt 10 weitere nur 5 Cubikcentim. hinzufügt. Wächst die Menge der Flüssigkeit wieder an, so kann man zum zweiten, dritten Mal usw. halbiren. Bei der Notirung der wirklichen Verdünnung muss man dann natürlich darauf achten, dass die Menge, welche man hinzufügt erst vor der Notirung mit  $2^n$  multiplizirt werde, wenn  $n$  die Ordnungszahl der Halbirungen bedeutet. Hätte man also nach der dritten Halbirung 5 Cubikcentim. weiterhin zugesetzt, so würde man nicht 5, sondern  $5 \cdot 2^3 = 40$  Cubikcentim. notiren.

5. Sehen wir zu, in welcher Weise sich die Absorptionsverhältnisse in Zeichen etwa darstellen lassen. Bezeichnet man die Absorption überhaupt mit  $A$ , so kann das Symbol

$A \left\{ \begin{matrix} q \\ i \end{matrix} \right.$  bezeichnen, dass bei ihr einerseits die Qualität, andererseits die Intensität zu unterscheiden ist. Der besondere Fall, dass z. B. zwischen den Theilstrichen 30 und 45, sowie zwischen 130 und 150, vollkommene Dunkelheit herrscht, würde demnach etwa durch

$$A \left\{ \begin{matrix} q = 30 - 45; \\ i = v & v \end{matrix} \right.$$

bezeichnet werden können, wobei man aber einfacher  $A$ ,  $q$  und  $i$  ganz weglässt und nur

$$30 - 45; 130 - 150$$

notirt, so dass das untergesetzte  $v$  die völlige Dunkelheit anzeigt. In den wenigsten Fällen spricht sich indefs die Absorption so aus, dass man von einer scharfen Gränze zwischen Hell und Dunkel reden kann; vielmehr bemerkt man meistens allmähliche Uebergänge auf kürzere oder längere Strecken hin. Zu dem Ende kann man recht vortheil-

haft folgende Notirungsweise wählen. Will man z. B. andeuten, daß zwischen den Theilstrichen 30 und 50 Absorption bemerkt wird, die in der Mitte vollständig, zu beiden Seiten aber allmählich in volle Helligkeit übergeht, so schreibe man einfach

$$30 > 40 < 50$$

hin. Will man bemerken, daß die dunkelste Stelle nicht bei 40 sondern bei 38 liegt so schreibe man

$$30 > 38 < 50.$$

Wären diese Stellen bei 40 oder 38 nicht als völlig dunkle wahrnehmbar, so schreibt man eben statt  $v$  eine der übrigen drei Abkürzungen hin. So würde z. B. die Bezeichnung

$$30 > 40 < 50$$

heissen, daß zwischen 30 und 50 eine noch deutlich bemerkbare Absorption auftritt, die von der deutlichst hervortretenden Stelle bei 40 aus nach 30 und 50 hin in volle Helligkeit übergeht. Dem entsprechend würde z. B. die Bezeichnung:

$$29 > 31 - 45 < 60$$

andeu ten, daß bei 29 und 60 die Helligkeit nach den Theilpunkten 31 und 45 abnimmt und daß zwischen 31 und 45 völlige Dunkelheit herrscht. Die Bezeichnung

$$30 > 34 - 70 < 75 > 80$$

würde anzeigen, daß von 30 an die volle Helligkeit allmählich in Dunkelheit übergeht, daß letztere von 34 bis 70 sich fortstreckt und von hier bis zu 75 wieder in eine halbe Helligkeit übergeht, welche wiederum bis zu 80 hin sich in völlige Dunkelheit verliert. Das offene Ende des Zeichens  $>$  wird demnach immer dem Lichte zugekehrt seyn, und man erkennt sofort bei dieser Notirungsweise wo ein Licht- und wo ein Absorptionsstreifen vorhanden ist. Nach diesen Bemerkungen will ich das Schema einer Beobachtung folgen lassen.

Anilinblau: Fuchsin 4 : 1.

0	5	$29 > 30$	$120 < 125 > 130$
5	10	$32 > 33$	$100 < 100$
5	15	$34 > 36$	$90 < 100$
10	35	$38 > 40$	$80 < 90$
20	75	$43 > 53$	$65 < 85$
10	115	$50 > 55 - 59 -$	$63 < 80$
10	153	$53 > 59 < 63$	
10	195	$53 > 59 < 63$	
10	275	$53 > 59 < 63$	
10	355	$59$	

Die erste Columnne enthält die wirklichen Zusätze von Verdünnungsflüssigkeit, die zweite die wirklichen *Verdünnungszahlen*, welche also, da dreimal Halbirungen stattfanden, was die Punkte in der ersten Columnne anzeigen sollen, an den betreffenden Stellen zwei-, vier- und achtmal so groß sind als die Zahlen der ersten Columnne plus der vorausgehenden Verdünnungszahl. Der dritte Columnnenraum enthält zunächst die Ueberschrift, welche andeutet, dass die Flüssigkeit ein Gemisch von Anilinblau und Fuchsin in dem Verhältniss von 4 : 1 ist. Die Normalflüssigkeit zeigte also zunächst das rothe Ende, das von 29 bis 30 sich in Dunkelheit verlor. Eine solche Lichtstelle an einem Ende des Spectrums mag kurz eine *Endlichtbande* heißen. Zugleich zeigte die Normalflüssigkeit eine Lichtbande, deren Mitte bei 125 lag und sich beiderseits in Dunkelheit verlor. Diese Lichtbande gewann bei den folgenden Verdünnungen mehr und mehr an Helligkeit, so dass bei der Verdünnungszahl 15 der ganze Raum zwischen 100 und 140 als vollkommen hell (einfach mit *h* bezeichnet) wahrgenommen wurde. Bei

der Verdünnungszahl 35 konnte das ganze Feld von 90 bis 150 schon als hell angenommen werden. Der dunkle Streifen zwischen den beiden Lichtstellen behielt seine Mitte bei dem Theilstrich 59. Bei der Verdünnungszahl 355 konnte etwa angenommen werden, dass keine Absorption mehr bemerklich sey.

6. Neben dem Begriffe der Qualität und Intensität der Absorption lässt sich ein dritter Begriff fixiren den ich *Absorptionsgränze* nennen möchte. Es giebt nämlich ein Grad der Verdünnung, bei welcher man annehmen kann, dass keine Absorption mehr zu erkennen ist, und zwar kann diese Wahrnehmung sich aufs gesamme Spectrum oder auf Theile desselben beziehen, und offenbar lassen sich in dieser Beziehung bestimmte numerische Angaben machen. Wäre z. B. bei einem Stoffe das ganze Spectrum ohne Schwächung an irgend einer Stelle sichtbar geworden bei einer Verdünnung mit 500, bei einem andern aber erst bei einer Verdünnung mit 1000 Cubikcent. Verdünnungsflüssigkeit, so besitzt letzterer ohne Zweifel eine höhere *totale Absorptionsgränze* und zwar wird man sie als doppelt so hoch, wie im ersten Falle zu bezeichnen haben. Im Gegensatze zu dem, was ich totale Absorptionsgränze nenne, lässt sich von einer *partiellen* reden, nämlich dann, wenn an einer oder an einigen Stellen die Absorption früher aufhört als sie überhaupt verschwindet. Es kann z. B. ein Absorptionsstreifen in der Gegend des Theilstrichs 59 schon bei einer Verdünnung mit 300, die Absorption überhaupt aber erst bei 700 Cubikcent. Verdünnung aufhören. In diesem Falle wäre das Verhältnis der Werthe der totalen zur partiellen Absorptionsgränze gleich 7 zu 3. Die Zahlen 300, 500, 700, 1000 bezeichnen die *höchsten Grade* von Verdünnung, die man noch machen darf, um eben noch eine bemerkbare Spur von Absorption zu erhalten; man kann solche Zahlen daher *Maximalverdünnungszahlen* nennen und sagen, dass sich zwei totale Absorptionsgränzwerte, oder die totalen zu den partiellen, verhalten wie die Maximalverdünnungszahlen. Dem Vorausgehenden gemäss entsprechen also den

Maximalverdünnungszahlen diejenigen totalen oder partiellen Qualitäten, deren Werthe  $q = 0$  sind.

Es fragt sich ferner noch, in welcher Weise die Absorption im Zusammenhang stehe mit dem, was man als Intensität eines Farbstoffs bezeichnet. Wir nennen einen Farbstoff mit Rücksicht auf durchgehendes Licht einen recht intensiven, wenn wir ihn sehr verdünnen dürfen, ohne dass er anfängt, farblos durchsichtig zu werden, oder auch dann, wenn er bei mäfsiger Verdünnung und geringer Dicke der Schicht so wirkt, dass er gar kein Licht durchlässt. Diese Auffassung lässt sich aber zu einer schärferen und allgemeineren machen. Ein Stoff nämlich, der bei irgend einer Verdünnung gar keine Absorption mehr ausübt, lässt sämmtliche Farben vollständig durch und wird dadurch zu einem farblos durchsichtigen, seine Farbe besitzt gar keine Intensität. Letztere hängt also davon ab, dass der Stoff eines Theils nicht sämmtliche Farben durchlässt, dass er im Gegentheile Absorption ausübt und zwar wächst die Intensität der Farbe mit der Absorption. Denn je mehr Antheile des weißen Lichts vorhanden sind, desto mehr nähert er sich dem farblos durchsichtigen Körper. Die Intensität der Farbe wird also direct proportional seyn der Grösse  $q$ , deren Bedeutung unter 2. dargethan wurde. Die Intensität der Farbe wird anderentheils aber auch der unter 3. definierten, Grösse  $i$  proportional seyn, denn, je gröfser  $i$  ist, desto vollständiger fallen Bestandtheile des Lichts weg. Es versteht sich hierbei von selbst, dass das  $q$  aus mehreren Theilen bestehen kann und im Allgemeinen als eine Summe aufzufassen ist, deren einzelne Summanden verschiedenen Stellen des Spectrums entsprechen, zu denen auch verschiedene Werthe von  $i$  gehören können. Hiermit ist aber der Begriff Intensität der Farbe noch nicht bestimmt. Denken wir uns eine bestimmte Quantität eines Stoffs, der bei einer Verdünnung mit 1 Cubikcent. Flüssigkeit und einer bestimmten Dicke der Schicht die Fähigkeit besitzt, sämmtliches durchgehendes Licht zu absorbiren, so können wir offenbar die Intensität dieses Farbstoffs als diejenige

bezeichnen, mit welcher sich Intensitäten anderer Stoffe bei gewissen Verdünnungen vergleichen lassen. Wir können diese Intensität mit 1 bezeichnen. Bei dieser bestimmten Verdünnung ist  $q = 1$  und  $i = 1$ . Gesetzt, ein Stoff absorbire bei dieser Verdünnung nicht sämmtliches Licht, sondern nur die Hälfte und zwar diese auch nur so, daß man von einer halben Helligkeit reden kann, so wäre in diesem Falle  $q = \frac{1}{2}$  und  $i = \frac{1}{2}$  und die Farbenintensität wäre gleich  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$ , gleich  $\frac{1}{4}$  zu setzen. Gesetzt, diese Erscheinung finde nicht bei einer Verdünnung mit 1 Cubikcent, sondern mit 5 Cubikcent. Flüssigkeit statt, so wäre die Farbenintensität offenbar gleich  $5 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$ , gleich  $\frac{5}{4}$ . Denn man hätte offenbar nur den fünften Theil der ursprünglichen Menge  $p$  nöthig, um bei einer Verdünnung mit 1 Cubikcent. Flüssigkeit dieselbe Erscheinung zum Vorschein zu bringen. Kurz man sieht, daß außer  $i$  und  $q$  auch noch die Verdünnungszahl bei der Beurtheilung der Intensität der Farbe mitspricht und ihr direct proportional gesetzt werden kann. Nennen wir die Verdünnungszahl  $m$ , die Farbenintensität  $L$ , so wäre

$$L = m \cdot i \cdot q$$

der Ausdruck für diese letztere bei einer Verdünnung mit  $m$  Cubikcent. Flüssigkeit.

*Beispiel.* Das Anilinblau bot bei einer Verdünnung mit 100 Cubikcent. Flüssigkeit das Ausschen eines zwischen 47 und 58 gelegenen Absorptionsstreifens und zwar etwa mit halber Dunkelheit dar; es ist also  $q = \frac{58 - 47}{130} = \frac{11}{130}$  und  $i = \frac{1}{2}$  zu setzen, d. h. die Farbenintensität an dieser Stelle ist

$$100 \cdot \frac{11}{130} \cdot \frac{1}{2} = \frac{55}{13}.$$

Das Fuchsin zeigte bei dieser Verdünnung zwischen den Theilstrichen 53 und 85 völlige Dunkelheit, von 85 bis 95 ging diese in volle Helligkeit über; nehmen wir also an nähernd an, es herrsche zwischen 85 und 95 halbe Helligkeit, so zerfällt unsere  $i$  in zwei Theile, deren einer zwie-

schen 53 und 85 den Werth 1, und zwischen 85 und 95 den Werth  $\frac{1}{2}$  besitzt. Unsere Farbenintensität ist demnach gleich

$$100 \left\{ \frac{85 - 53}{130} \cdot 1 + \frac{95 - 85}{130} \cdot \frac{1}{2} \right\}$$

gleich  $\frac{370}{13}$

Die Pikrinsäure zeigte an dieser Stelle vom Theilstrich 140 bis 150 etwa völlige Dunkelheit, von 120 bis 140 aber abnehmende Helligkeit. Nehmen wir also zwischen den letzteren Gränzen die Helligkeit durchweg etwa zu  $\frac{1}{2}$  an, so wäre die Farbenintensität gleich

$$100 \left\{ \frac{140 - 120}{130} \cdot \frac{1}{2} + \frac{150 - 140}{130} \cdot 1 \right\}$$

gleich  $\frac{200}{13}$ . Die Farbenintensitäten dieser drei Stoffe würden also bei dieser Verdünnung sich verhalten wie

$$55 : 370 : 200 = 11 : 74 : 40.$$

Diese ganze Betrachtungsweise setzt voraus, daß ich die Absorption an allen Stellen, so bald sie nur gleiche Strecken mit relativ gleicher Intensität ergreift, als gleichwertig angesehen. Die erhaltenen Zahlen können nicht vollkommen genau seyn, weil wir i nur oberflächlich bei dem Vergleiche der beiden Specten zu schätzen vermögen, jedoch wird man der Wahrheit nicht gerade fern stehen.

7. Es ist von Wichtigkeit bei diesen Untersuchungen, daß man das Lösungsmittel als ein constantes anwendet, d. h. daß, wenn die Lösung z. B. alkoholisch ist, die Concentration des Alkohols dieselbe bleibt, daß man nicht etwa im Verlaufe der Untersuchung statt Alkohol Wasser zur weitern Verdünnung anwendet. Es soll damit nicht gesagt werden, daß hierdurch in allen Fällen fehlerhafte Resultate zu erwarten wären, sondern nur, daß in gewissen Fällen sie erhalten werden können. Da es sich bei diesen Untersuchungen oft um Verschiebungen der Streifen handelt und diese oft nur um einen oder zwei Theilstriche vor sich geht, so kann allerdings eine solche Verschiebung durch die Verminderung des Lösungsmittels bewirkt wor-

den seyn. Vor einem Umstand aber hat man sich namentlich zu hüten, nämlich vor dem Trübwerden der Flüssigkeiten, das durch irgend einen Einfluss erfolgen kann, also z. B. wenn man statt des destillirten Wassers gewöhnliches nimmt, oder wenn die Gefäße nach vorausgegangenem andern Gebrauch noch vielleicht Mengen anderer Stoffe an den Wänden hängend haben. Trübungen können wesentlich dann eine Verschiebung der Streifen bewirken.

Die sogenannten trüben Medien, die ja eine Zeit lang bei der Erklärung der Farben des Himmels eine Rolle gespielt haben und gewiss auch theilweise spielen, können einen Gegenstand der spectral-analytischen Untersuchung abgeben, der vielleicht zu interessanten Resultaten führt. Sie scheinen alle das gemeinsame zu haben, dass sie bei dünner Schicht, beziehungsweise geringer Trübung, das Spectrum ganz zum Vorschein kommen lassen, und bei wachsender Trübung, beziehungsweise dicker werdenden Schicht, die Absorption vom violetten Ende nach dem rothen fortsetzen, bis zuletzt auch dieses verschwindet.

Man kann trübe Medien auf mannigfache Weise erzeugen. Die gewöhnlichsten sind bekanntlich Seifenwasser, oder Wasser, in das man etwas Milch bringt; aber auch durch eine Reihe chemischer Reactionen lassen sie sich erhalten, z. B. dadurch, dass man essigsaurer Bleioxyd mit geringen Mengen chromsauren Kalis versetzt u. s. w.

Was die Constanz des Lösungsmittels, beziehungsweise die Erhaltung der Concentration einer Flüssigkeit, anlangt, so verdient auch bemerkt zu werden, dass man bei flüchtigem Lösungsmittel die Flüssigkeit nicht längere Zeit offen stehen lässt, wozu man bei Benutzung der Sonne, die sich oft einige Stunden entfernt, verleitet werden kann, und wodurch weitere Notirungen fehlerhaft ausfallen können.

8. Zum Zwecke der Auffindung und Darstellung von Resultaten dürfte es nicht unvortheilhaft seyn, die gesammten Stoffe oder Medien, welche Absorption hervorbringen, zu klassificiren. Eine erste Klasse bilden diejenigen Substanzen in Lösungen oder diejenigen festen Körper, die bei

nach und nach grösser werdender Concentration, beziehungsweise Verdickung der Schicht, von dem rothen Ende allmälig nach dem violetten die Absorption fortsetzen, so dass also zuletzt noch eine violette Endlichtbande übrig bleibt. Es scheint diese Klasse nicht zahlreiche Repräsentanten zu umfassen. Wahrscheinlich gehört das schwefelsaure Kupferoxydammoniack hierher.

Eine zweite Klasse von Stoffen hat die entgegengesetzte Eigenschaft. Die Absorption schreitet bei zunehmender Concentration vom violetten nach dem rothen Ende hin, so dass zuletzt nach diesem Ende hin eine Endlichtbande übrig bleibt. Diese Klasse umfasst eine Menge von Körpern und namentlich sehr intensive Farbstoffe. Es gehört dahin: das chromsaure Kali, die Pikrinsäure, das dinitraphenylsäure Natron, das Eisenchlorid, Saffran. Es gehören ferner hierher, wie erwähnt, wahrscheinlich die trüben Medien.

Die beiden charakterirten Klassen umfassen also Körper, die eine einseitige Absorption ausüben und ich müsste solche Medien *einseitig absorbirende* nennen. Da man bei den jetzt verbreiteten Spectralapparaten beim Hineinsehen das rothe Ende zur Linken hat, so können die Körper der ersten Klasse als *einseitig links*, die Körper der zweiten als *einseitig rechts* absorbirende bezeichnet werden. Bevor man einen Stoff in diese beiden Klassen verweist, muss man jedoch vorsichtig seyn. Es giebt namentlich in der zweiten Klasse solche, welche bei der grösstmöglichen Concentration und beträchtlichen Dicke der Schicht nicht dahin zu bringen sind, die Absorption vollständig bis zum rothen Ende fortzusetzen und vielleicht nur dahin zu bringen sind etwa zwischen dem Theilstrich 70 und 150 die continuirliche Zunahme der Absorption zu zeigen. Ob diese denn auch sich noch von 70 bis 20 continuirlich fortsetze, wenn man im Stande wäre, die Concentration noch weiter zu treiben, beziehungsweise die Schicht noch zu verdicken, ist die Frage. Da man nun die Concentration nicht beliebig weit treiben kann, so bleibt für die Lö-

sung dieser Frage nur der zweite Weg offen, nämlich die Verdickung der Schicht. Letzterer gelingt wohl nur dadurch, dass man mehrere Fuss lange Röhren, die beiderseits mit parallelen Glaswänden nach Art der Röhren bei dem Saccharimeter geschlossen werden können, mit der betreffenden Flüssigkeit füllt und zwischen die Lichtquelle und den Spalt bringt.

Eine *dritte* Klasse würde solche Körper umfassen, bei denen die Absorption von einer mittleren Stelle continuirlich nach *beiden* Seiten hin fortschreitet, Körper, die man im Gegensatz zu denen der beiden ersten Klassen als *zweiseitig absorbirende* bezeichnen kann. Diese Klasse scheint spärlich vertreten zu sein. Nach den Beobachtungen von Herrn Haerlin (Pogg. Ann. Bd. CXVIII. S. 76) gehört das in Oxalsäure gelöste Berlinerblau hierher. Bei der Spectralanalyse werden sich die Körper, welche in diese Klasse gehören, also gegenseitig unterscheiden dadurch, dass die mittlere Lichtbande mit ihrer hellsten Stelle an verschiedenen Stellen der Scale auftritt.

Eine *vierte* Klasse begreift in sich Stoffe, bei denen gleichzeitig oder successiv an *zwei* getrennten Stellen Lichtbanden (gleichgültig ob Endlichtbanden oder mittlere oder beide zugleich) sich bilden, die bei weiterer Verdünnung zwischen sich einen Absorptionsstreifen einschliessen, beziehungsweise gleichzeitig einen oder zwei Endabsorptionsstreifen liefern. Dieser Klasse gehören viele Körper an. Es gehört hierher: Anilinblau, Fuchsin, die ammoniakalische Lösung von Kino, Fernambuk, Ratanhiawurzel, die mit Eisenchlorid versetzte Lösung der Salicylsäure, unter den festen Körpern das Kobaltglas. Bei der spectral-analytischen Untersuchung werden sich diese Körper gegenseitig einmal durch den ganzen Verlauf der Absorption und namentlich durch das Auftreten des dunklen Streifens an einer bestimmten Stelle der Scale unterscheiden.

Eine *fünfte* Klasse umfasst Stoffe, bei denen gleichzeitig oder successiv bei größer werdender Verdünnung an *drei* getrennten Stellen Lichtbanden auftreten, die bei weiterer

**Verdünnung zweier Absorptionsstreifen zwischen sich lassen.** Auch diese Klasse besitzt zahlreiche Repräsentanten. Es gehört hierher die ammoniakalische Carminlösung, die wässrige Lösung des Bluts, der alkoholische Auszug der Alkanthuswurzel und des Sandelholzes.

Eine **sechste Klasse** enthält Stoffe mit **drei Absorptionsstreifen**. Es gehört hierher der ammoniakalische Auszug der Alkanthuswurzel, die alkoholische Lösung des Chlorophylls.

Die weiteren Klassen würden nach dem Vorausgehenden ihrem Charakter nach sich von selbst ergeben.

**10.** Nach diesen, mehr allgemeineren Befrachtungen wende ich mich zur Darstellung der Resultate, welche sich aus der Untersuchung der Eingangs angegebenen, drei Stoffe des Anilinblaus, Fuchsins und der Pikrinsäure ergeben; und verbinde hiermit weitere Erörterungen, welche die von mir schon früher veröffentlichte Untersuchung des Carmins, schwefelsäuren Kupferoxydammoniaks, und chromsauren Kalis zu machen gestattet.

Ein Blick auf die, mit I, II und III, Taf. II, bezeichneten Absorptionsbilder des Anilinblaus, Fuchsins und der Pikrinsäure zeigt, dass die beiden ersten Stoffe der vierten Klasse, letzterer der zweiten Klasse angehört. Der Absorptionsstreifen des Anilinblaus lag mit seiner dunkelsten Stelle beim Scalentheil 53, der des Fuchsins bei 59. Der Gang der Absorption bei wachsender Verdünnung ist in den Figuren nur bis zu einer Verdünnung mit 200 Cubikcent. dargestellt. Die Untersuchung selbst wurde dagegen bis zum Verschwinden der Absorption fortgesetzt, welche beziehungsweise bei 200, 1000 und 400 Cubikcent. Verdünnung stattfand, so dass man, schon hieraus schliessend, das Fuchsin als den intensivsten der drei Farbstoffe annehmen kann. Die Mischungen, die zunächst mit I und II vorgenommen wurden, und zwar in den Verhältnissen  $I : II = 1 : 1$ ;  $I : II = 4 : 1$ ;  $I : II = 8 : 1$  zeigten, dass nicht etwa ein Streifen bei 53 und 59 entstand, sondern dass sich nur ein Streifen bildete, dessen Mitte genau bei

59, beziehungsweise also genau an der Stelle des Fuchsinstreifens. Es konnte hieraus wohl geschlossen werden, dass die drei genannten Mischungsverhältnisse in Bezug auf den Einfluss, den Anilinblau austüben, beziehungsweise Fuchsin verlieren sollte, noch zu ungünstig gewählt waren. Es wurden deshalb auch die Verhältnisse  $I : II = 16 : 1$  und  $I : II = 48 : 1$  geprüft, und nun zeigte sich, dass die erstere Mischung die Mitte des Streifens vom Scalentheil 59 auf 58, die letztere von 59 auf 55 verlegte. Um diese Verlegung in successiver Weise zu verfolgen, wurde eine Anilinlösung so verdünnt, dass sie deutlich ihren Streifen bei 53 zeigte, hierauf ein Glasstäbchen ins Fuchsin getaucht und dann nach und nach in der Anilinlösung abgespült. Es zeigte sich hierbei, dass die Mitte des Streifens *successiv* von 53 auf 59 rückte, wenn eben die Menge des Fuchsins nach und nach zunahm. In einer solchen Lösung lässt sich demnach ein sehr geringer Anteil Fuchsins erkennen. Es folgt hieraus:

- a. *Zwei Stoffe, von denen der eine einen Streifen liefert, in nicht weiter Entfernung von dem Streifen des andern Stoffs, von denen der eine aber eine weit grössere Intensität besitzt, wie der andere, brauchen bei ihrer Mischung nicht zwei Streifen zu erzeugen, sondern es kann nur der eine Streifen, der der intensiveren Farbe entspricht, zum Vorschein kommen.*
- b. *Verringert man den Einfluss des intensiveren Körpers in höherem Grade, so entsteht ein mittlerer Streifen.*

Die Tafel I zeigt die Absorptionsbilder der Mischungen.

Ein Blick auf die Mischungsbilder der genannten beiden Stoffe lehrt noch Weiteres. Die rechte Grenze der rothen Endlichtbande fiel bei dem Anilinblau an den Scalentheil 21, bei dem Fuchsin auf 45. Die Mischungen zeigen sie bei 30, 29 und 29. Es folgt daraus:

- c. *Mischt man zwei Körper, deren Gränen der Endlichtbanden an verschiedene Stellen fallen, so rückt diese Grenze an eine mittlere Stelle.*

Die Mitten der mittleren Lichtbanden fielen, wie die Figuren zeigen, bei dem Anilin auf den Scalenthell 115, bei dem Fuchsin auf 135. Die Mischungen zeigen sie bei 127, 117 und 115. Es folgt daraus:

d. Mischt man zwei Körper (der vierten Klasse), deren mittlere Lichtbanden an verschiedene Stellen fallen, so entsteht bei der Mischung eine Lichtbande an einer mittleren Stelle.

Allgemein folgt aus diesen Beobachtungen:

e. Zwei Stoffe der vierten Klasse mit einander gemischt, und brauchen etwa nicht einen Stoff der fünften Klasse zu liefern.

f. Die Verschiebung der Streifen, sowohl der dunklen wie der hellen, kann ein Mittel abgeben, um die Prozentgehalte der Körper zu bestimmen, die man bei der Mischung anwenden müfste, um z. B. den Einfluss des einen Körpers dem des andern gleich zu machen, d. h. eine Mischung herzustellen, die an gewissen Stellen des Spectrums von der einen Seite her ebenso viel Farbtheile gewonnen hat, als einer der Körper von der andern Seite her einbüste, die also z. B. ebenso viel an rothen und orangenen Strahlen gewinnt, als dem einen Stoff an gelben und grünen verloren gehen.

II. Die Mischungen wurden nun weiterhin mit Anilinblau und Pikrinsäure vorgenommen und zwar in den Verhältnissen I : III = 1 : 1; I : III = 1 : 8; I : III = 1 : 24. Es zeigte sich hierbei der Anilinstreifen stets an derselben Stelle. Es wurde das Experiment mit dem Glasstäbe wiederholt: so bald überhaupt ein Streifen auftrat, lag er genau bei 53. Es folgt daraus:

g. Dass ein einseitig absorbirender Körper im Stande seyn kann, Absorptionsstreifen zu verschieben, wie wir es bei Carmin und chromsaurem Kali oder Carmin und schwefelsaurem Kupferoxydammoniak gesehen haben, dass er es aber nicht braucht, wie die Mischung von Anilinblau und Pikrinsäure beweist.

Ganz dieselbe Erscheinung bot Fuchsin in der Mischung

mit Pikrinsäure dar: der Fuchsinstreifen blieb stets an seiner Stelle.

Die Grenze der rothen Endlichtbande zeigte bei Anilinblau sich bei 24, die der Pikrinsäure bei 93. Die Mischungen schoben diese Grenze auf die Scalentheile 29, 35 und 37. Die rothe Endlichtbande des Fuchsin lag mit ihrer rechten Gränze bei 45; die Mischungen des Fuchsin mit Pikrinsäure schoben diese Grenze, wie die betreffende Absorptionsbilder zeigen, auf die Scalentheile 46, 50 und 52. Es bestätigen diese Erfahrungen die Richtigkeit der unter c. und f. aufgestellten Sätze. Die Mitte der mittleren Lichtbande des Anilinblaus lag bei 115; kam Pikrinsäure hinzu, so rückte die Mitte nach 90, 82 und 80. Die Mitte der mittleren Lichtbande bei Fuchsin lag bei 135; kam Pikrinsäure hinzu, so rückte sie nach 105, 90 und 87.

Es folgt hieraus:

*h. Bei der Mischung eines Stoffs der vierten Klasse mit einem einseitig absorbirenden Medium (rechts absorbirenden) entsteht wiederum ein Stoff der vierten Klasse. Die Mitte der mittleren Lichtbande verschiebt sich hierbei successiv nach der Lichtseite des einseitig absorbirenden Mediums hin.*

Betrachten wir die Absorptionsbilder der Mischungen des Carmins, schwefelsauren Kupferoxydammoniaks und des chromsauren Kalis (Pogg. Ann. Bd. CXXIV, Taf. II), so zeigt sich:

*i. Aus der Mischung zweier Körper der beiden ersten Klassen (chromsaures Kali und schwefelsaures Kupferoxydammoniak) kann ein Körper der dritten Klasse entstehen. Die Mitte der hierbei sich bildenden Lichtbande rückt nach dem Ende hin, wo sich der absorbirende Einfluß des einen Stoffs vermindert.*

Es wurden nun noch Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur bei Carmin, Fuchsin, Anilinblau, chromsaurem Kali, Pikrinsäure, Eisenchlorid, dinitraphenylsaurem Natron gemacht. Bei den drei ersten Stoffen zeigte sich in keiner Weise eine Aenderung der Absorption, selbst

wenn man die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzte. Bei den vier letzten Stoffen dagegen konnte deutlich wahrgenommen werden, wie die Absorption vom blauen nach dem rothen Ende hin fortschritt. *Es scheinen daher rechts einseitig absorbirende Medien die gemeinsame Eigenschaft zu besitzen, daß bei Erhöhung der Temperatur die rechte Grenze der Endlichtbande sich nach links zurückzieht.*

ab 12. Bei diesen Untersuchungen ist eine weitere Frage von Wichtigkeit, nämlich: Ist bei einer bestimmten Dicke der Schicht und einer bestimmten Verdünnung die Absorption identisch mit der, welche eintreten würde, wenn man die Dicke der Schicht verdoppelte, dafür aber auch die Verdünnung verdoppelte, d. h. die Concentration halbierte? Um diese Frage zu entscheiden, habe ich Versuche mit Anilinblau, Fuchsins, Pikrinsäure angestellt. Zwei Parallelgefäße wurden hinter einander vor den Spalt gestellt und in das eine sechs Cubikeent. Flüssigkeit gebracht und beobachtet, hierauf in dasselbe Gefäß weitere sechs Cubikcent. Alkohol zugegossen und abermals beobachtet; hierauf die Flüssigkeit halbiert und in beide Gefäße sechs Cubikcent. gebracht und zum dritten Male beobachtet. Heissen die drei Beobachtungen  $a$ ,  $a_1$ ,  $a$ , so ergab sich, daß ganz genau  $a$  und  $a$  identisch waren. Die Flüssigkeit in dem einen Gefäß wurde weggegossen und ins andere Gefäß wieder sechs Cubikcent. Alkohol zugebracht: es ergab sich eine Beobachtung  $a_2$ , hierauf wieder die Hälfte ins zweite Gefäß gebracht: es ergab sich eine Beobachtung  $a_1$ , welche ganz genau mit  $a_1$  stimmte. Ebenso waren vollständig identisch  $a_2$  und  $a_1$ ,  $a_3$  und  $a_3$  u. s. f. Es kann daher angenommen werden, daß eine Verdoppelung der Schicht identisch ist mit der Verdoppelung der Concentration.

Die Frage kann aber allgemeiner gestellt werden, nämlich: mit Rücksicht auf ein beliebiges Verhältnis der Dicke der Schichten. Auch kann man vielleicht vermuten, daß überhaupt die absolute Dicke der Schicht etwas mit zu reden habe. Es wurde zu dem Ende noch ein weiterer Versuch gemacht. Ich besitze ein Parallelgefäß, dessen ein

Paar Seiten um 219, die beiden andern um 144 Millimeter von einander abstehen. Die Dicken der Schichten verhalten sich also hier wie 219 : 144, wie 73 : 48 und sind die absoluten Dicken auch beträchtlich groß. Da das Verhältnis 219 : 144 für die Größe des Gefäßes nicht geeignet war, so wurde es verdoppelt und zunächst 288 Cubikcent. Wasser, mit Carmin gefärbt, bei der schmalen Stellung des Gefäßes geprüft; hierauf weitere 150 Cubikcent. Wasser zugegossen, so dass man 438 Cubikcent. Verdünnung erhielt und bei der breiten Stellung geprüft. Es zeigte sich die vollkommenste Identität der Erscheinung. 438 verhält sich aber zu 288 wie  $219 : 144 = 73 : 48$ . Nun wurde das Gefäß mit der Verdünnung von 438 wieder in die schmale Stellung gebracht und beobachtet; darauf 228 Cubikcent. Wasser zugegossen, so dass es 666 waren, und das Gefäß in die breite Stellung gebracht; es zeigte sich wieder die vollständigste Uebereinstimmung. 666 verhält sich aber zu 438 wie 73 zu 48. So wurden nun die Operationen wiederholt; jedesmal ergab sich die vollkommenste Ueber-einstimmung der Beobachtung bei der schmalen mit der bei der breiten Stellung.

Hier nach kann der Satz aufgestellt werden:

„Geht man von einer bestimmten Dicke einer Flüssigkeitsschicht und einer bestimmten Verdünnung aus, so ist es mit Rücksicht auf den Verlauf der Absorptionerscheinungen ganz einerlei, ob man in einem bestimmten Verhältnis die Verdünnung vergrößert, oder in demselben Verhältnis bei unveränderter Concentration die Dicke der Schicht verringert.“

Marburg, den 20. Juni 1865.

#### IV. Maafsstimmungen der elektromotorischen Kräfte; von W. Hankel.

Zweiter Theil.

(Aus den Berichten der math.-phys. Classe der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 1864 vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Der im IX. Bande der Abhandlungen der königl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften veröffentlichte erste Theil meiner Maafsstimmungen umfasste die Messungen der elektrischen Differenzen zwischen den verschiedenen Metallen, sowie die Aenderungen, welche die blanken Metallflächen durch Aussetzen an die Luft erleiden<sup>1)</sup>; in dem zweiten Theile derselben<sup>2)</sup>, welchen ich jetzt die Ehre habe vorzulegen, behandle ich dagegen die durch Berührung des destillirten Wassers mit den Metallen entstehenden elektromotorischen Kräfte nebst ihren Veränderungen bei fort-dauernder Berührung. Ich werde von den darin mitgetheilten Beobachtungen, sowie von den aus denselben hergeleiteten allgemeineren Resultaten hier einen möglichst kurzen Abriss geben.

Bei den Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte zwischen dem Wasser und den Metallen habe ich vielfach Gelegenheit gehabt, die Spannungen der Metalle einer erneuten Prüfung zu unterwerfen. Dabei ergab sich, daß die behufs Gewinnung eines größeren Durchmessers gehämmerte Kadmiumplatte wegen vergrößerter Dichte sich vollkommener putzen ließ als früher, und infolge dessen in der Spannungsreihe dem Zink sich etwas mehr näherte. In gleicher Richtung erschienen die Stahl- und Gufseisenplatten verändert, nachdem von ihrer Oberfläche eine  $\frac{1}{2}$  bis 1<sup>mm</sup> dicke Schicht durch Abschleifen entfernt worden. Ferner zeigte sich, daß die frühere Zinnplatte bei ihrer Anfertigung

1) Auszugsweise in d. Ann. Bd. 115, S. 57.

2) Seitdem gedruckt in Abhandl. der Königl. Sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften Bd. XI, S. 585—693.

durch den Mechanicus mit Blei und Zink verunreinigt worden war; eine neue, möglichst reine Zinnplatte lieferte gegen Zink eine mehr als doppelt so große Spannung als früher angegeben. Endlich wurde auch die Stellung des Goldes mittelst einer neu angefertigten Platte, da die frühere ungenügend war, genauer bestimmt.

Die Einleitung der vorliegenden Abhandlung behandelt nun diese Verbesserungen meiner früheren Messungen, und gibt außerdem geeignete Verfahren an, um die störenden Einflüsse der Elektricität des Beobachtungszimmers vollständig zu eliminiren.

Die folgende Tabelle enthält die verbesserten Werthe für die elektrischen Differenzen der verschiedenen Metalle sowohl bei polirter, als auch bei gefeilter Oberfläche, indem die Angaben über den letzteren Zustand für das Verhalten des Wassers gegen gefeilte Metalle von Interesse sind.

Namen der Metalle	Ort in der Spannungsreihe	
	bei polirter Oberfläche	bei gefeilter Oberfläche
Aluminium	220	209
Zink	200	192
Kadmium	181	175
Thallium <sup>1)</sup>		
Blei	156	151
Zinn	149	145
Antimon	131	131
Wismuth	130	118
Neusilber	125	
Messing	122	
Quecksilber	119	
Eisen	116	
Stahl	{116—108}	
Gufseisen		
Kupfer	100	
Gold	90	
Palladium	85	
Silber	82	
Coke	78	
Platin	77	

1) Der Ort des Thalliums ist aus seinem Verhalten gegen Wasser ermittelt worden.

In Betreff der Maafsbestimmungen der elektromotorischen Kräfte zwischen Wasser und Metallen bemerke ich, daß im Wesentlichen der zu den Messungen der elektrischen Differenzen der Metalle benutzte Apparat auch hier zur Anwendung kam; nur wurde die untere Condensatorplatte durch einen mit Wasser gefüllten Trichter, dessen Rand eben abgeschliffen war und genau den Umfang der oberen Condensatorplatte hatte, ersetzt. Von dem unteren Ende des Trichters ging eine zur Seite aufwärts gebogene Röhre aus, in welche ich das auf sein Verhalten gegen Wasser zu prüfende Metallstück eintauchte. Wurde nun auf den Rand des Trichters erst eine frisch polirte Zinkplatte, sodann eine eben solche Kupferplatte gelegt, darauf nach Entfernung dieser Platte und Anfüllen des Trichters mit destillirtem Wasser, z. B. ein frisch polirtes Kupferstück in die Flüssigkeit der seitlichen Röhre getaucht, und in allen drei Fällen nach dem früher bei der Bestimmung der elektrischen Differenzen der Metalle angewandten Verfahren die Ladung der oberen Condensatorplatte gemessen, so waren alle Data gegeben, um zuerst die als Einheit gewählte Spannung zwischen Zink und Kupfer ( $ZnCu$ ) zu berechnen, und sodann die Spannung des Wassers gegen Kupfer in dieser Einheit auszudrücken. In analoger Weise wurde bei den übrigen Metallen verfahren.

*Wasser gegen Kupfer.* Die Spannung des Wassers gegen frisch poliertes Kupfer beträgt im Momente des Eintauchens  $+0,09$  ( $ZnCu$ ), und geht in der darauf folgenden Zeit, anfangs rascher, später langsamer sich ändernd, in  $-0,08$  ( $ZnCu$ ) über. Letzterer Werth, der bereits in 10 Minuten erreicht wird, erfährt während der nächsten Stunden keine erhebliche Veränderung; dagegen erscheint die Spannung des Wassers nach tagelanger Berührung mit dem Metall noch etwas stärker negativ,  $-0,10$  bis  $0,11$  ( $ZnCu$ ).

Gegen gefeiltes Kupfer zeigt das Wasser gleich beim Eintauchen die Spannung  $-0,06$  ( $ZnCu$ ), die dann in 10 Minuten noch bis  $-0,08$  oder  $0,09$  ( $ZnCu$ ) steigt.

Gegen polirtes und darauf längere Zeit der Luft ausgesetztes Kupfer zeigt das Wasser, je nach der Zeit der Berührung mit der Luft, beim Eintauchen eine geringere positive oder auch bereits negative Spannung, welche letztere nach 14 tägigem Aussetzen an die Luft schon bis  $-0,07$  (ZnCu) steigen kann und erreicht dann sehr bald den constanten Werth  $-0,08$  (ZnCu).

Wird ein länger als 10 Minuten in Wasser getauchtes Kupfer aus der Flüssigkeit herausgehoben, und sofort oder nach wenigen Minuten wieder eingetaucht, so wird gleich beim Eintauchen die Spannung des Wassers  $-0,08$  (ZnCu) wieder erhalten. Ist aber ein solches Kupferstück nach dem Herausheben aus dem Wasser (ohne es weiter zu berühren) längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, so beobachtet man beim Eintauchen eine um mehrere Procente höhere negative Spannung des Wassers (nach 6 tägigem Stehen in einem Falle bis  $-0,14$  [ZnCu]), die sodann innerhalb 10 bis 20 Minuten langsam auf den constanten Werth  $-0,08$  (ZnCu) herabsinkt.

Hat das Wasser gegen polirtes Kupfer die constante Spannung  $-0,08$  (ZnCu) angenommen, so verringert die Bewegung des Kupfers dieselbe bis  $-0,04$  oder  $-0,05$  (ZnCu)<sup>1)</sup>.

*Wasser gegen Platin.* Die Spannung des Wassers gegen frisch polirtes Platin beträgt beim Eintauchen  $+0,14$  (ZnCu); dieselbe geht (je nach der Beschaffenheit des destillirten Wassers und der Oberfläche des Metalles) innerhalb 10 oder 20 Minuten in  $-0,11$  (ZnCu) über, und erreicht im Verlaufe weiterer 10 bis 20 Minuten den Grenzwerth  $+0,19$  (ZnCu).

Gegen gefeiltes Platin zeigt das Wasser beim Eintauchen bereits eine starke negative Spannung von  $-0,09$  (ZnCu).

1) Wo im Folgenden Versuche mit bewegten Metallen nicht erwähnt werden, rief die Bewegung der Metalle keine merkliche Änderung in ihrer Spannung gegen Wasser hervor.

**Das Aussetzen einer polirten Platinfläche an die Luft** scheint keine erheblichen Änderungen in der Spannung des Wassers gegen dieselbe zu erzeugen; dagegen tritt eine beträchtliche Änderung ein, wenn das Platin vor dem Aussetzen an die Luft in Wasser getaucht gewesen: die Spannung des Wassers gegen dasselbe erscheint im Momente des Eintauchens nahe gleich Null.

Die Spannung des Wassers gegen poliertes und darauf geglühtes Platin ist im Momente des Eintauchens (je nach der Art des Glühens) mehr oder weniger negativ; unmittelbar nach demselben beginnt diese negative Spannung zu wachsen, überschreitet den oben angeführten Grenzwert um einige Procente und sinkt dann allmälig in längerer Zeit auf diesen Werth wieder herab.

**Wasser gegen Silber.** Die Spannung des Wassers gegen gut poliertes Silber beträgt  $+0,08$  (Zu Cu) (bei minderer Temperatur ist sie Null oder selbst  $-0,02$  [Zn Cu]); und ändert sich in 10 oder 20 Minuten bis  $-0,07$  (Zn Cu).

Gegen gefeiltes Silber erscheint das Wasser im Momente des Eintauchens nur um einige Procente weniger negativ als nach 20 Minuten langer Berührung.

Ist Silber erst einige Zeit in Wasser eingetaucht, und darauf mehrere Tage der Luft ausgesetzt gewesen, so wird beim Eintauchen eine etwas größere negative Spannung des Wassers von  $-0,08$  bis  $-0,09$  (Zn Cu) beobachtet, die jedoch bald auf  $-0,07$  (Zn Cu) herabsinkt.

Die Spannung des Wassers gegen geglühtes Silber ist sehr stark negativ, sie steigt bis  $-0,14$  und selbst  $-0,20$  (Zn Cu) und sinkt danach langsam herab.

**Wasser gegen Gold.** Gegen gut poliertes Gold zeigt Wasser beim Eintauchen die Spannung  $+0,10$  (Zn Cu) und selbst  $+0,15$  (Zn Cu), nach 10 bis 20 Minuten dagegen die Spannung  $-0,16$  (Zn Cu). Hat ein poliertes Goldstäbchen längere Zeit entweder blos an der Luft gestanden, oder ist es einige Tage zuvor bereits in Wasser eingetaucht oder gegläut worden, so erscheint das Wasser gleich

beim Eintauchen des Goldes mehr oder weniger stark negativ.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Wasser gegen gefeiltes Gold. Beim Eintauchen des Metalles erscheint das Wasser beinahe ebenso positiv wie gegen poliertes Gold (+ 0,07 bis + 0,09 [Zn Cu]); diese positive Spannung nimmt langsam ab bis gegen Null oder auch bis zu einer schwachen negativen; darauf geht dieselbe wieder ein wenig nach der positiven Seite hin, und beginnt dann von Neuem in negativem Sinne so langsam zu wachsen, daß sie ungefähr in einer Stunde bis — 0,12 (Zn Cu) gestiegen ist.

*Wasser gegen Palladium.* Die Spannung des Wassers gegen frisch poliertes Palladium, das jedoch wegen der Düntheit des Drahtes sich nur schlecht poliren ließ, stieg beim Eintauchen im Mittel bis + 0,04 (Zn Cu); 10 Minuten nach dem Eintauchen betrug sie — 0,15 (Zn Cu), und eine halbe Stunde nach demselben — 0,23 (Zn Cu).

Hat das Palladium nach dem Poliren einige Zeit an der Luft gestanden, oder ist es einige Tage zuvor in Wasser getaucht gewesen, so erscheint gleich beim Eintauchen das Wasser ziemlich stark negativ (— 0,09 [Zn Cu]).

Gegen ein in der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners mit doppeltem Luftzuge geglühtes Palladium zeigte Wasser beim Eintauchen die Spannung — 0,09 (Zn Cu); 10 Minuten später — 0,12 (Zn Cu). Wurde derselbe Palladiumdraht nach frischem Poliren der Flamme dieses Brenners von oben her nur so weit genähert, daß er in schwache Rothglühhitze kam, und nach dem Abkühlen stark blau angelaufen erschien, so betrug die Spannung des Wassers gegen denselben beim Eintauchen — 0,23 (Zn Cu), nach 10 Minuten — 0,26 (Zn Cu).

Gegen gefeiltes Palladium verhält sich das Wasser ähnlich wie gegen gefeiltes Gold; beim Eintauchen des Metalles ist allerdings das Wasser bereits negativ, diese negative Spannung vermindert sich aber anfangs, selbst bis zum Uebergang ins Positive, und beginnt dann wieder nach

der negativen Seite hin zu wachsen, so dass sie nach einer Stunde denselben Werth wie bei polirtem Palladium erreicht.

*Wasser gegen Neusilber.* Die Spannung des Wassers gegen polirtes Neusilber beträgt beim Eintauchen  $+0,08$  ( $ZnCu$ ); in 10 Minuten geht sie in  $-0,21$  ( $ZnCu$ ) über und steigt in längerer Zeit bis gegen  $-0,33$  ( $ZnCu$ ). Gefeiltes Neusilber verhält sich beim Eintauchen dem polirten nahe gleich; unmittelbar darauf ändert sich aber die Spannung des Wassers gegen gefeiltes Neusilber langsamer als gegen polirtes.

Gegen an der Luft gestandenes Neusilber ist das Wasser gleich beim Eintauchen erheblich negativ; diese negative Spannung ist noch grösser, wenn das Neusilber vor dem Aussetzen an die Luft einige Zeit in Wasser getaucht worden.

*Wasser gegen Messing.* Gegen frisch polirtes Messing zeigt das Wasser beim Eintauchen die Spannung  $+0,08$  ( $ZnCu$ ), die sehr schnell ins Negative übergeht; nach 10 Minuten beträgt sie  $-0,28$  ( $ZnCu$ ), und nach einer Stunde  $-0,30$  ( $ZnCu$ ).

Ist ein polirtes Messingstäbchen einige Zeit der Luft ausgesetzt worden, so erhält es gleich beim Eintauchen dem Wasser eine starke negative Spannung; war dasselbe vor dem Aussetzen an die Luft längere Zeit mit Wasser in Berührung gewesen, so erhält man beim Eintauchen das Wasser eine Spannung bis  $-0,40$  ( $ZnCu$ ), welche dann in 10 Minuten auf  $-0,28$  ( $ZnCu$ ) herabsinkt.

Gegen gefeiltes Messing nimmt das Wasser beim Eintauchen eine nur wenig geringere positive Spannung an, als gegen polirtes; dagegen ändert sich dieselbe viel langsamer als beim polirten Metall.

*Wasser gegen Eisen.* Beim Eintauchen eines frisch polirten Eisenstäbchens erhält das Wasser die Spannung  $+0,09$  ( $ZnCu$ ); dieselbe nimmt unmittelbar nach dem Eintauchen etwas ab und beginnt dann rasch zu wachsen, so dass sie nach  $1\frac{1}{2}$  Minuten  $+0,16$  ( $ZnCu$ ), nach 10 Minuten  $+0,27$

(ZnCu) beträgt. Uebrigens hängt der Lauf der Aenderung gar sehr von der Beschaffenheit des Wassers und der Oberfläche des Eisens ab.

Ein der Luft längere Zeit ausgesetztes Eisen ertheilt dem Wasser beim Eintauchen eine negative Spannung (z. B. — 0,16 [ZnCu]), die rasch in eine positive übergeht. Aehnlich verhält sich ein in Wasser getauchtes und dann der Luft ausgesetztes Eisen; nur ist beim Eintauchen die negative Spannung des Wassers noch größer (z. B. — 0,29 [ZnCu]).

Durch Bewegung wird die positive Spannung des Wassers gegen ein 10 bis 20 Minuten eingetauchtes Eisen verringert; die Aenderung erfolgt also in umgekehrter Richtung als bei dem Kupfer und beträgt gegen + 0,17 (ZnCu); sie verschwindet nach dem Aufhören der Bewegung nur langsam.

Gusseisen verhält sich beim Eintauchen dem Schmiedeeisen nahe gleich, dagegen wächst die positive Spannung rascher. Bei gehärtetem Gussstahl tritt die Abnahme der beim Eintauchen vorhandenen positiven Spannung des Wassers sehr deutlich hervor; jene Spannung geht bis Null und selbst — 0,02 (ZnCu) hinab und verbleibt auf diesem Werthe so lange, bis der Stahl sich mit einer braunen Schicht von Oxyhydrat zu bedecken beginnt, von wo an dann die positive Spannung wieder wächst.

*Wasser gegen Wismuth.* Gegen poliertes Wismuth erhält das Wasser beim Eintauchen des Metalles die negative Spannung — 0,03 (ZnCu); dieselbe steigt in 10 Minuten bis — 0,20 (ZnCu), und bleibt während der nächsten Stunde auf diesem Werthe. Durch Aussetzen an die Luft und besonders durch vorheriges Eintauchen in Wasser wird die negative Spannung des Wassers beim Eintauchen beträchtlich erhöht.

Das gefeilte Wismuth ertheilt dem Wasser gleich beim Eintauchen eine negative Spannung von — 0,10 bis — 0,12 (ZnCu).

*Wasser gegen Antimon.* Die Spannung des Wassers

gegen frisch polirtes Antimon wird beim Eintauchen =  $+0,03$  (Zn Cu) gefunden; dieselbe ändert sich in 10 Minuten bis  $-0,06$  (Zn Cu), und bleibt dann in der nächsten Stunde auf diesem Werthe.

Nach dem Aussetzen des Metalles an die Luft erscheint die Spannung des Wassers gegen das Antimon, je nach den Umständen, im Momente des Eintauchens sehr schwach positiv, oder auch negativ; bald darauf beginnt diese Spannung sich nach der positiven Seite hin zu verändern; nach wenigen Minuten jedoch tritt wieder eine Änderung nach der negativen Seite ein.

*Wasser gegen Zinn.* Beim Eintauchen zeigt das Wasser gegen frisch polirtes Zinn die Spannung  $+0,04$  (Zn Cu), die im Verlaufe von 10 bis 25 Minuten in  $-0,15$  (Zn Cu) übergeht.

Gegen gefeiltes Zinn ist die Spannung des Wassers beim Eintauchen  $-0,02$  (Zn Cu); jedoch wächst diese negative Spannung später langsamer als beim polirten Metall.

Nach dem Aussetzen des Zinns an die Luft, und besonders nach vorhergegangenem Eintauchen in Wasser wird die Spannung des Wassers gegen das Metall gleich beim Eintauchen, je nach den Umständen oft sehr beträchtlich, negativ ( $-0,27$  [Zn Cu]) gefunden; gegen solches Metall ist auch 10 Minuten nach dem Eintauchen die negative Spannung des Wassers grösser (selbst bis  $-0,50$  [Zn Cu]).

*Wasser gegen Blei.* Gegen sehr bald nach dem Feilen eingetauchtes Blei nimmt das Wasser beim Eintauchen die Spannung  $-0,06$  (Zn Cu) an, die sich noch bis  $-0,07$  oder  $-0,08$  (Zn Cu) erhöht.

Gegen der Luft ausgesetztes oder außerdem auch mit Wasser in Berührung gewesenes Blei zeigt das Wasser beim Eintauchen eine grössere negative Spannung (bis  $-0,14$  [Zn Cu] beobachtet), die jedoch in wenigen Minuten auf  $-0,07$  (Zn Cu) herabsinkt.

*Wasser gegen Kadmium.* Gegen frisch polirtes Kadmium erhält das Wasser beim Eintauchen des Metalles die Spannung  $-0,16$  (Zn Cu), die innerhalb 10 Minuten bis

— 0,24 (Zn Cu), und innerhalb eines Tages bis — 0,27 (Zn Cu) steigt; gegen gefeiltes Kadmium beträgt die Spannung des Wassers beim Eintauchen — 0,22 (Zn Cu).

Nach dem Aussetzen an die Luft erheilt das Kadmium dem Wasser eine etwas höhere negative Spannung.

Durch Bewegung eines 10 Minuten lang eingetauchten Kadmiumstäbchens wird die negative Spannung des Wassers gegen dasselbe um 0,03 bis 0,07 (Zn Cu) vermindert.

*Wasser gegen Zink.* Beim Eintauchen des frisch polirten Zinks beträgt die Spannung — 0,16 (Zn Cu); dieselbe steigt sofort auf — 0,26 (Zn Cu) und darüber, und sinkt dann in 10 bis 20 Minuten auf — 0,16 oder auch nur — 0,20 (Zn Cu) wieder herab.

Gegen gefeiltes Zink zeigt das Wasser beim Eintauchen die Spannung — 0,28 bis — 0,30 (Zn Cu); dieselbe vermindert sich in 10 bis 20 Minuten bis — 0,12 oder — 0,10 (Zn Cu).

Nach dem Aussetzen des Zinks an die Luft, besonders nach vorhergängiger Berührung mit Wasser, wird die Spannung des Wassers beim Eintauchen sehr viel negativer (bis — 0,45 [Zn Cu]).

Bei Anwendung eines ohne alle Flüssigkeit amalgamirten Zinkstückes nimmt das Wasser im Momente des Eintauchens die Spannung — 0,06 (Zn Cu) an, die jedoch innerhalb 10 Minuten in — 0,22 (Zn Cu) übergeht.

Die Bewegung eines länger als 10 Minuten eingetauchten polirten und amalgamirten Zinkstückes vergrößert die negative Spannung des Wassers um — 0,16 (Zn Cu), wirkt also in denselben Sinne und völlig oder nahe in derselben Größe wie beim Eisen.

*Wasser gegen Aluminium.* Die Spannung des Wassers gegen das möglichst polierte Aluminium beträgt beim Eintauchen nahe — 0,12 (Zn Cu); nach 10 Minuten ist sie bis — 0,74 (Zn Cu), und nach einem Tage bis — 1,06 (Zn Cu) gestiegen.

Mit Luft und besonders mit Wasser zuvor in Berührung gewesenes Aluminium erheilt dem Wasser je nach den

Umständen gleich beim Eintauchen eine Spannung von  $-0,65$  bis  $-0,82$  [Zn Cu].

*Wasser gegen Kohle.* Die Spannung des Wassers gegen Gaskohle oder ceylanischen Graphit erscheint beim Eintauchen negativ ( $-0,16$  bis  $-0,21$  [Zn Cu]), nimmt bei längerer Berührung aber ab.

*Wasser gegen Thallium.* Das Thallium gleicht in seinem chemischen Verhalten gegen Wasser dem Blei; werden die Spannungen des Wassers gegen Blei und gegen Thallium nahe gleich gesetzt, so erhält das Thallium seinen Ort in der Spannungsreihe zwischen Cadmium und Blei.

Die in der Abhandlung ausführlich mitgetheilten Zahlenwerthe setzen uns in den Stand, unter gegebenen Umständen, die beim gleichzeitigen oder ungleichzeitigen Eintauchen zweier Stücke desselben Metalles oder verschiedener Metalle entstehenden Spannungen, sowie die nach dem Eintauchen etwa eintretenden Umkehrungen derselben zu berechnen, und gewähren auch die Mittel, die beiden Fragen: Welche Spannungen zeigt das Wasser im ersten Moment seiner Berührung gegen blank geputzte Metalle, und welches sind die Ursachen, wodurch die Aenderungen in diesen ursprünglichen Spannungen hervorgerufen werden, zu beantworten. Ich beschränke mich hier auf die Angabe der allgemeinen Resultate, deren Begründung in der Abhandlung ausführlich gegeben worden ist.

Die Beobachtungen sind mit dem Satze vereinbar, daß das Wasser gegen sämtliche frisch geputzte Metalle bei der ersten Berührung dieselbe Spannung wie gegen Gold und Platin, also ungefähr  $+0,14$  [Zn Cu] annimmt.

Durch Zutritt von Sauerstoff zu den Metallflächen wird diese positive Spannung vermindert und ins Negative übergeführt; dieser Uebergang erfolgt bei den dem positiven Ende der Spannungsreihe zunächst stehenden Metallen mit solcher Schuelligkeit, daß eine selbst noch während des Eintauchens gemachte Beobachtung bereits die negative Spannung eingetreten findet.

Mit den edlen Metallen, z. B. dem Platin, tritt der

Sauerstoff nicht in feste Verbindung; nach dem Herausheben aus dem Wasser löst er sich, wenn nicht ganz, so doch zum Theil wieder los; bei den unedlen Metallen dagegen wird die Verbindung eine dauernde.

Gegen die Oxyde dieser Metalle zeigt das Wasser eine gleiche Spannung, und zwar dieselbe wie gegen die blank geputzten Metalle; denn wenn wir von den 10 bis 20 Minuten nach dem Eintauchen eines unedlen Metalles in Wasser beobachteten Spannungen (also den Spannungen Wasser-Metallocyd-Metall) die Bd. IX. S. 51 der Abhandlungen der Gesellschaft angeführten Aenderungen der frisch geputzten Metallflächen durch Oxydation an der Luft abziehen, so erhalten wir nahe gleich große positive Werthe für die Spannung des Wassers gegen die betreffenden Oxyde, und zwar sind diese Werthe den Spannungen des Wassers gegen die edlen Metalle im Momente des Eintauchens nahe gleich.

Auf gefeilten Oberflächen erfolgen die Veränderungen durch Hinzutritt des Sauerstoffs zur Oberfläche noch viel schneller als auf polirten, indem jene bei ihrer Zerrissenheit dem umgebenden flüssigen oder gasförmigen Medium viel mehr Angriffspunkte darbieten, und außerdem bei den unedlen Metallen, wie das Verhalten gefeilter Condensatorplatten beweist, infolge der beim Feilen entwickelten höheren Temperatur auch bereits eine mehr oder weniger beträchtliche Oxydation eingetreten ist.

Bei allen in diesem Berichte genannten Metallen, mit Ausnahme des Zinks und Eisens, geht die positive Spannung ins Negative über, oder wächst die gleich anfänglich beobachtete negative Spannung bis zu einem Maximum und bleibt auf diesem stehen. Beim Eisen und Zink dagegen geht die allerdings auch sofort nach dem Eintauchen in negativem Sinne eintretende Aenderung sehr bald in eine entgegengesetzte Aenderung (in positivem Sinne) über. Dieselbe ist eine Folge der Entwicklung von Wasserstoff, womit sich die Oxydschicht bedeckt; beide Metalle besitzen unter den untersuchten allein die Eigenschaft, für sich (?)

oder unter Mitwirkung verdünnter Säuren das Wasser zu zersetzen.

Die Verminderung der positiven Spannung des Wassers gegen 10 Minuten lang eingetauchtes Eisen durch Bewegen des letztern um 0,17 (ZnCu), und die ebenso grosse Zunahme der negativen Spannung des Wassers gegen Zink unter gleichen Umständen werden durch die mittelst der Bewegung der Metalle bewirkte Entfernung des Wasserstoffs hervorgerufen.

Werden nicht frisch polirte Metalle, sondern durch Aussetzen an die Luft auf ihrer Oberfläche etwas oxydierte Metalle in Wasser getaucht, so ist die beim Eintauchen derselben beobachtete Spannung des Wassers um den Betrag der Spannung der Oxydschicht gegen das Metall im negativen Sinne gegen die Spannung bei frisch polirten Metallen geändert.

Sind unedle Metalle nach dem Eintauchen in Wasser längere Zeit der Luft ausgesetzt worden, so hat sich auf ihrer Oberfläche eine dünne Schicht eines Salzes gebildet; beim Eintauchen erscheint dann gewöhnlich das Wasser stärker negativ, als bei frisch polirten Metallen 10 Minuten nach ihrem Eintauchen; wo ein Auflösen dieser Schicht eintritt, sinkt dann die Spannung in einiger Zeit auf denselben Werth, wie ihn frisch polirte Flächen 10 Minuten nach dem Eintauchen zeigen. Bleiben Metalle mehrere Tage in Wasser getaucht, so treten durch die sich bildende Salze gleichfalls Äenderungen in den Spannungen ein.

Am Schlusse der Abhandlung zeige ich noch durch den Versuch, daß die frühere Methode, die Spannung des Wassers gegen Metall dadurch zu ermitteln, daß man das Wasser von Papier aufsaugen läßt, zu falschen Resultaten führt, weil das Wasser gegen nasses Papier gleichfalls eine Spannung zeigt. So betrug dieselbe z. B. gegen ein von mir angewandtes nasses schwedisches Filtrirpapier — 0,13 (ZnCu).

**V. Ueber die von G. Meissner an der Oberfläche des menschlichen Körpers beobachteten elektrischen Erscheinungen; von G. W. Hankel.**

(Aus d. Berichten d. K. Sächs. Gesellschaft d. Wiss. 1863;  
vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

In seinen Untersuchungen »über das elektrische Verhalten der Oberfläche des menschlichen Körpers«<sup>1)</sup> berichtet Hr. Professor Meissner in Göttingen über gewisse von ihm an der genannten Oberfläche wahrgenommene elektrische Spannungserscheinungen, und glaubt dieselben als Wirkungen der in den darunter liegenden Muskeln vorhandenen elektrischen Ströme betrachten zu müssen.

Er stützt sich dabei auf folgende Beobachtungen: »Wenn man auf die, wie gewöhnlich trockne Haut über den Muskelbäuchen am Vorderau eine Messingplatte mit wohl isolirender Handhabe und mit rein metallischer Oberfläche, ohne Spur von irgend welchem Firniß ruhig aufsetzt, und nach einigen Augenblicken geradlinig wieder abhebt, so hat die Messingscheibe eine zwar nach Umständen verschiedenen starke, aber in der Regel ansehnliche elektrische Ladung angenommen, welche bei Berührung des Knopfes eines empfindlichen Elektroskops eine Divergenz der Goldblätter von 20° bis 30° bewirken kann. Eine weitere Prüfung zeigt, dass die Metallscheibe bei diesem Verfahren negative Elektricität erhält.

Bei nicht isolirtem Körper liefert der Versuch bei jeder Wiederholung das angegebene Resultat. Dies ist aber nicht mehr der Fall, wenn der Körper auf einer gut isolirenden Vorrichtung steht. Das erste Anlegen erheilt der Metallplatte starke negative Elektricität; lässt man jedoch vor jedem neuen Anlegen die Platte durch einen Gebülfen entladen, während der Körper des Experimentators

1) Zeitschrift für rationelle Medicin von Henle und Pfeifer, dritte Reihe Bd. 12, S. 263 — 313.

gut isolirt bleibt, so wird die Ladung bei jedem neuen Versuche schwächer, so daß sie zuweilen schon beim dritten Male auf Null herabgesunken ist.

Meissner sucht dann nachzuweisen, daß die Elektricität, welche bei den zuvor beschriebenen Versuchen die Metallscheibe ladet, weder vor dem Aufsetzen derselben auf der Haut bereits vorhanden gewesen, noch auch während des Aufsetzens und Abhebens durch irgend einen Vorgang zwischen der Scheibe und der Haut erzeugt worden sey, sondern vielmehr, wie bereits oben angegeben, von einer Vertheilung seitens der in den Muskeln existirenden elektrischen Ströme herrühre. Er betrachtet dabei die dünne verhornte Schicht der Epidermis als isolirendes Medium, während er der über dieser Schicht auf der Epidermis angesammelten Feuchtigkeit die Function zuweist, die der vertheilenden gleichnamige Elektricität abzuleiten. Da indess Meissner die bisher erwähnte Form des Versuchs, so wie die Argumente, die er zur Stütze der im Vorstehenden ausgesprochenen Ansicht beibringt, doch nicht als streng beweisend hinstellen zu können glaubt, so giebt er einen Versuch an, der in aller Strenge darthun soll, »daß bei jenem Versuch an der Ladung der Metallscheibe die Manipulation absolut unbeteiligt ist, wenigstens (um eine allerdings mögliche Eimmischung zu berücksichtigen) absolut unbeteiligt seyn kann.«

Der bezeichnete Versuch ist folgender:

• Man stellt einen Condensator mit hinreichend großen Platten so auf, daß man einigermaßen bequem unter eigener Beobachtung des Abstandes den Arm mit der genannten Gegend (den Muskelbäuchen am Vorderarm) über die obere oder unter die untere Scheibe halten kann; der Abstand der Armoberfläche von der Scheibe kann etwa zwei Linien betragen. Während man den Arm der Scheibe angenähert hält, berührt man dieselbe Scheibe mit dem Finger, entfernt diesen, entfernt dann den Arm und berührt darauf die andere Scheibe ableitend, worauf der Arm wieder angenähert wird, und dieselben Manipulationen sich

wiederholen". Hatte Meissner die Reihe dieser Manipulationen 10 — 15 Male wiederholt, so besaßen beide Condensator scheiben relativ starke Ladungen, die Scheibe auf Seiten des Arms negative, die andere positive.

Bei der Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit, mit welcher Meissner seine Untersuchungen führt, ist im Voraus anzunehmen, dass die von ihm mitgetheilten Beobachtungen richtig sind. Dagegen darf die Frage gestellt werden, ob die aus ihnen hergeleiteten Folgerungen oder besser gesagt die den beobachteten Erscheinungen zu Grund gelegten Ursachen in Wahrheit begründet sind.

Da Reibung und Druck bei dem letzten Versuche gänzlich entfernt sind, so glaubt Meissner die beobachteten Erscheinungen nur durch eine Vertheilungswirkung seitens der in den Muskeln circulirenden elektrischen Ströme erklären zu können. Er hat dabei indes eine andere Elektricitätsquelle, nämlich die Berührung heterogener Leiter, unbeachtet gelassen; ich werde jetzt den Beweis führen, dass die bei dem letzten Verfahren mittelst des Condensators von Meissner wahrgenommene Elektricität in der That dieser Quelle entstammt.

Zur experimentellen Nachweisung meines Ausspruchs dürfte es zweckmässig seyn, den von Meissner angewandten Apparat zu vereinfachen. Meissner beabsichtigt die Erregung von Elektricität in einer Metallscheibe durch bloße Annäherung des Armes nachzuweisen, und er bedarf einer zweiten Condensatorplatte nur um die an sich schwachen Wirkungen bis zur Wahrnehmbarkeit an seinem Elektrometer zu verstärken. Lassen wir die zweite untere Condensatorplatte fort, erhöhen dafür aber die Empfindlichkeit des Elektrometers, so wird derselbe Zweck viel leichter und unabhängig von den aus condensatorischen Wirkungen leicht entspringenden Fehlerquellen erreicht werden. Der ganze Apparat reducirt sich also auf eine Metallplatte und den Arm, der ihr genähert und dann wieder entfernt wird; bei der Annäherung muss der Arm

durch Vermittelung eines Fingers der anderen Hand mit der Metallscheibe in leitende Verbindung gesetzt werden.

Bei diesem Verfahren spielt der Arm bloß die Rolle eines feuchten Leiters.

Nicht allein bei der Berührung fester Leiter untereinander, sondern auch bei Berührung fester Leiter mit flüssigen entsteht bekanntlich Elektricität. Ich bin während der letzten Jahre mit der Messung der aus Berührung von Metallen und Flüssigkeiten entstehenden elektrischen Spannungen beschäftigt gewesen, und werde die gewonnenen Resultate bald veröffentlichen. Anstatt des zu diesen Messungen vorgerichteten und bereits in meinen elektrischen Untersuchungen (Fünfte Abhandlung, Bd. IX S. 11 der Abhandl. d. königl. sächs. Ges. der Wiss.) beschriebenen Apparates genügt im vorliegenden Falle, wo genaue und vergleichbare Werthe nicht verlangt werden, die folgende einfache Vorrichtung.

Auf dem oberen Rande eines gefirnißten gläsernen hohlen Cylinders waren mittelst Schellack drei abgerundete Messing spitzen befestigt. Sie dienten als Träger einer auf der oberen Seite gefirnißten Kupferplatte, die an einer Stelle ihres Randes mit einem metallischen Ansatz zur Ableitung, an einer andern aber mit einem isolirenden Handgriffe versehen war. Neben jenem Glascylinder erhoben sich auf demselben Holzfuße, auf welchem das Glas festgekittet war, drei Stäbe, die mit ihrem oberen Ende die Metallplatte etwas übertrögten. Auf diese wurde ein abgedrehter Holzring gelegt, dessen untere Fläche einen kleinen Vorsprung von gleichem Durchmesser mit der Kupferplatte trug. Ueber diesen Vorsprung war ein Stück vegetabilischen Pergaments straff ausgespannt. Lag der Ring auf den drei Stäben, so stand die Pergamentfläche um etwa 2 Millimeter von der Metallfläche ab; auf das Pergament wurde etwas Wasser gegossen. Wurde nun ein Finger in dieses Wasser getaucht, und ein befeuchteter Finger derselben oder der andern Hand an den seitlichen Fortsatz der Kupferplatte angelegt, so entstand einerseits durch die Berührung des

Kupfers mit dem Wasser am Finger eine elektrische Spannung, und andererseits bildeten die durch den Körper leitend verbundenen Kupfer- und Pergamentflächen einen Condensator, dessen trennende Schicht aus Luft bestand.

Es leuchtet ein, dass dieser Versuch ganz dem von Meissner angestellten entspricht, nur in vereinfachter Gestalt; die feuchte Pergamentfläche vertrat die Stelle des Armes; sie wirkte aber besser condensirend, weil alle ihre Theile gleichweit von der Kupferfläche abstanden, was bei der runden Form des Armes nicht möglich ist.

Wurde nun erst die Ableitung von der Kupferplatte entfernt, und sodann der Holzring mit dem feuchten Pergament abgehoben, so trat die durch die Condensation in der Kupferplatte gebundene Elektricität in den freien Zustand, und konnte an einem geeigneten Elektrometer beobachtet und gemessen werden.

Als Elektrometer diente das von mir schon vor langer Zeit construirte und in den Berichten der K. S. Ges. der Wiss. für 1850, S. 71 (vergl. deren Abhandlungen Bd. V, S. 392 ff.) beschriebene Instrument, das an Bequemlichkeit und Empfindlichkeit, an Sicherheit und Genauigkeit der Beobachtung Nichts zu wünschen übrig lässt.

Wurde nun die Kupferplatte nach dem Abheben des Pergamentes mittelst der isolirenden Handhabe an das obere Ende des das Goldblättchen im Elektrometer tragenden Stäbchens gelegt, so entstand ein *negativer* Auschlag, der auf den Theilstrichen des Ocularmikrometers durch Umlegen des Commutators wiederholt gemessen werden konnte<sup>1)</sup>.

In der That zeigt hier also die Kupferplatte die Elektricität, wie Meissner sie bei seinen Versuchen mittelst des über die obere messingene Condensatorplatte gehaltenen Armes erhielt.

Beiläufig sey erwähnt, dass bei dem vorstehenden Versuche nicht bloß durch die Berührung des Wassers mit dem kupfernen Fortsatze der Platte, sondern auch durch

1) Vergl. über dies Verfahren Abhandl. der K. S. Ges. der Wissenschaft Bd. V, S. 400. — Pogg. Ann. Bd. 84, S. 36; Bd. 103, S. 213.

die Berührung der inneren Kupfermasse mit der auf ihrer Oberfläche unter dem Firnis befindlichen schwachen Oxydschicht die den Condensator ladende elektrische Spannung erzeugt wurde.

Das Vorstehende wird hinreichen, um die Überzeugung zu begründen, dass die von Meissner bei Annäherung des Armes an den Condensator gesammelte Elektricität allein der Berührung des Metalles mit dem Finger, als feuchtem Leiter, ihre Entstehung verdankt, und es bedarf daher nicht erst noch der Hinweisung auf die Unmöglichkeit, von den im Muskel vorhandenen äußerst schwachen elektrischen Strömen relativ so bedeutende Spannungserscheinungen zu erhalten. Meissner hat allerdings an diese Schwierigkeit selbst schon erinnert, dieselbe aber dadurch bestätigen zu können gemeint, dass er sich »den Muskel vorstellt in elektrischer Beziehung als einen Apparat, dessen Eigenhümlichkeit etwad die Mitte hält zwischen der Volta-Säule und der trocknen Säule«.

Bei Versuchen mit so schwachen elektrischen Kräften wie sie durch die Berührungen zweier heterogener Leiter entstehen, muss man sich vor einer Fehlerquelle schützen, die gewöhnlich gar nicht beachtet wird, nämlich vor der Vertheilungswirkung seitens der elektrischen Luft des Zimmers. Als ich z. B. die obigen Versuche mit dem aus der Kupferplatte und dem darüber befindlichen feuchten Pergamente bestehenden Condensator ausführen wollte, gelang es nicht, die auf den drei Messingspitzen, ohne Bedeckung mit dem Holzringe und Pergamente, liegende Kupferplatte durch Ableitung zur Erde in einen solchen Zustand zu bringen, dass wenn sie mittelst des isolirenden Griffes von ihrem auf einem Tische stehenden Träger abgehoben und an das, ungefähr zwei Fuß davon entfernt auf dem Fensterbrette aufgestellte Elektrometer, dessen Goldblättchen zuvor durch eben dieselbe Ableitung mit der Erde verbunden gewesen, gebracht wurde, kein Ausschlag des Goldblättchens im Elektrometer entstand; und doch war die Luft des Zimmers durch eine kleine zur Erde abgeleitete

und in der Mitte der Stube brennende Spirituslampe möglichst von Elektricität befreit. Der Ausschlag im Elektrometer beim Anlegen der Kupferplatte hatte seinen Grund in der Verschiedenheit der elektrischen Atmosphäre (es möge der Kürze wegen dieser Ausdruck gestattet seyn) oberhalb des Tisches, auf welchem der Träger für die Platte stand, und oberhalb des Elektrometers. Um ihn zu besiegen blieb nur übrig, ein grosses dünnes Messingblech oberhalb des Trägers in ungefähr anderthalb Fuß Abstand auszuspannen und zur Erde abzuleiten.

Während nun bei dem Versuche, wo Meissner seinen Arm der Metallplatte blos näherte, die Quelle der Elektricität in der Berührung des Metalles mit dem feuchten Leiter (möglicherweise zum Theil auch in einer Vertheilungswirkung seitens der elektrischen Luft des Zimmers) zu suchen ist, findet bei dem oben zuerst beschriebenen Verfahren, wobei die Metallplatte auf die Haut aufgesetzt wird, ein Vorgang statt, der angemessen jetzt noch mit einem besondern Namen bezeichnet wird. Die bei diesem Verfahren erzeugte Elektricität entsteht durch Druck, ähnlich wie beim Andrücken einer Metallplatte gegen Wachstafett, gegen nicht vulkanisierten Kautschuck oder gegen ein trockenes zusammengefaltetes Handtuch. Die Art und Weise, wie hierbei Elektricität erregt wird, ist bis jetzt nicht genauer bekannt; ich werde mir es angelegen seyn lassen, später derselben weiter nachzuforschen. Soviel aber steht fest, dass bei den von Meissner angestellten Versuchen die elektrischen Ströme in den unter der Haut liegenden Muskelbäuchen ohne allen Einfluss sind. Meissner selbst äussert auf S. 269, dass »bei den relativ starken Ladungen, wie man sie erhält, wohl nur Reibung, allerhöchstens noch etwa Druck als Elektricität erregendes Moment in Frage kommen könnte«. Da indes ein stärkeres Drücken die Ladung nicht vermehrte, und außerdem auch durch bloße Annäherung dieselbe Elektricität erregt wurde, so glaubte er von einer Erregung durch Druck absehen zu können.

Schlusslich möge außer den bisher besprochenen Er-Poggendorff's Annal. Bd. CXXVI.

scheinungen mit wenigen Worten noch gewisser Ladungen gedacht werden, die Meissner auf einem Isolirstuhle stehend aus der Vola und der Planta dem Elektrometer oder Condensator mitzutheilen vermochte. Er sagt: »Unter günstigen Umständen kann das Säulenelektroskop bei Berührung des letzteren mit den Fingern vom Isolatorium aus schwache Ladungen anzeigen. Für gewöhnlich aber muß man sowohl das Isolatorium wie den Condensator in seiner gewöhnlichen Anwendungsweise zu Hilfe nehmen. Die Nothwendigkeit der beiden genannten Bedingungen beweist zur Genüge, daß es sich um Ladung durch Mittheilung durch ausströmende Elektricität handelt.« Später fügt er hinzu: »Was nun die Beschaffenheit dieser Ladungen betrifft, so sind dieselben sowohl hinsichtlich der Stärke als auch hinsichtlich der Qualität wechselnd.« Einen bestimmten Zusammenhang zwischen jenen Quantitäts- und Qualitätswechseln mit physiologischen Processen hat Meissner nicht wahrgenommen. Auch diese Ladungen glaubt Meissner aus den in den Muskeln vorhandenen Strömen herleiten zu können.

Indes stehen diese Erscheinungen ebensowenig, wie die früher behandelten, mit jener Elektricität der Muskeln in irgend einer Verbindung. Die Bewegung des Goldblättchens eines Elektrometers durch Anlegen des Fingers oder der Hand vom Isolatorium aus erfolgt, wofern sie nicht durch Elektricität hervorgerufen wird, welche am Körper durch Reibung oder Druck erzeugt ist, durch eine Aenderung der Vertheilungswirkung seitens der umgebenden Luft, welche eine nothwendige Folge ist von der Aenderung der leitenden Massen über und neben dem das Goldblättchen tragenden Metallstäbchen. Die Ladungen des Condensators aber können ihr Entstehen außer den soeben genannten Quellen auch noch der Berührung heterogener Leiter verdanken, wenn die beiden Condensatorscheiben in ungleicher Weise ableitend berührt werden. Eine specielle Erörterung dieser Vorgänge dürfte nach den im Vorstehenden gegebenen Erläuterungen nicht mehr nöthig seyn.

**VI. Vorläufige Notiz über den Einfluss einiger noch nicht ermittelter Umstände auf die elektrischen Entladungs-Erscheinungen;**  
**von J. C. Poggendorff.**

(Aus den Monatsberichten d. Akademie 1865, März.)

Die Erscheinungen bei der elektrischen Entladung sind an der Leydner Flasche von Hrn. Riess aufs Gründlichste studirt worden. Namentlich verdanken wir ihm die beiden Gesetze, dafs, wenn  $q$  die Elektricitätsmenge und  $s$  die von ihr bedeckte Fläche bezeichnet, unter sonst gleichen Umständen die Schlagweite proportional ist  $\frac{q}{s}$  und die entwickelte Wärmemenge proportional  $\frac{q^2}{s}$ .

Allein an der Leydner Flasche sind, außer dem Entladungsbogen nur die beiden Factoren  $q$  und  $s$  einer leichten Abänderung fähig; alle übrigen Umstände, welche sonst noch auf die Entladung von Einfluss sind oder seyn können, lassen sich mit der zu einer Untersuchung erforderlichen Genauigkeit nur äußerst schwierig verändern, und deshalb sind sie bei den Arbeiten des Hrn. Riess immer constant gelassen.

Hieher gehören vor Allem: Dicke, Beschaffenheit und Temperatur des die Elektricitäten vor der Entladung trennenden Isolators, sowie auch möglicherweise selbst der Luftdruck auf die Belegungen desselben. Zur Untersuchung des Einflusses dieser Factoren ist offenbar die Franklinsche Tafel ein geeigneteres Mittel, da sie wegen ihrer einfachen Gestalt viel leichter als die Flasche eine Veränderung mit allen auf die Entladung etwa einwirkenden Umständen vorzunehmen erlaubt.

Dies war der Grund, die Franklinsche Tafel zu einer Untersuchung anzuwenden, zu welcher ich durch die räthhaftesten Wirkungen des Condensators beim Inductorium eine specielle Aufforderung erhalten hatte.

Demgemäß verfertigte ich mir eine Anzahl solcher Tafeln von verschiedener Größe und Beschaffenheit, lud sie mit bestimmten Elektritätsmengen und maß dann successive die Schlagweite an einem Funkenmikrometer und die Erwärmungen mittelst eines Elektrothermometers.

Vor der Hand beschränkte ich mich darauf, den Einfluss der *Dicke* und des *Materials* der Tafel auf diese beiden Erscheinungen zu untersuchen.

Was zunächst die Relation zwischen *Dicke* und *Schlagweite* betrifft, so ergab sich aus zahlreichen Versuchen unverändert das Resultat, daß dieselben, bei gleicher Ladung und gleichem Material der Tafel, in einem geraden Verhältniß stehen, daß die *Schlagweite mit der Dicke der Tafel wächst.*

Das ist wohl nicht unbekannt und auch ganz natürlich. Denn mit vergrößerter Dicke der Tafel d. h. mit vermehrtem Abstand ihrer Belege, wird die Anziehung zwischen den ungleichnamigen Elektricitäten geschwächt, die Abstossung zwischen den Elektritättheilchen derselben Art dagegen verstärkt oder zu freierer Aeußerung gebracht, und wenn auch dabei die *mittlere Dichtigkeit* der Elektricitäten abnehmen muß, so wird doch gerade durch die erhöhte Beweglichkeit der Thailchen die *particuläre Dichtigkeit* an dem Entladungsorte vergrößert und somit der Uebergang des Funkens befördert.

Das Gesetz, nach welchem die Schlagweite mit der Dicke zunimmt, kann nicht anders als sehr complicirt seyn, zumal bei quadratischen Tafeln, und es wäre daher ein unfruchtbarem Betrügen gewesen, dasselbe durch Versuche an solchen ermitteln zu wollen.

Nach diesem Resultate erwartete ich, auch die *Erwärmung* mit zunehmender Dicke steigen zu sehen, weil ich mir einbildete, die freiere Beweglichkeit der Elektritättheilchen würde einen schnelleren Durchgang derselben durch den Schließungsbogen zur Folge haben. Allein zu meiner Ueberraschung lehrte die Erfahrung das Gegenteil,

*Die Erwärmung im Schließungsbogen nimmt ab mit steigender Dicke der Tafel.*

Es hält schwer sich Glastafeln von hinreichend verschiedener Dicke zu verschaffen, die zu diesen Versuchen geeignet wären. Das gemeinsame Fensterglas von grünlicher Farbe, welches hier am zweckmässigsten ist, lässt sich nur in wenig verschiedener Dicke erhalten, und das heutige Spiegelglas ist zu diesen Untersuchungen, wenigstens direct ganz untauglich.

Ich habe Spiegelglas-Platten aus verschiedenen Quellen von 14 Zoll im Quadrat, und von 2, 3 und 4 Milm. Dicke untersucht, und sie alle in dem Grade leitend befunden, dass sie gar keine Ladung annahmen.

Nur eine Platte von sehr starkem Spiegelglase, eine Platte von 9,5 Milm. Dicke, erwies sich brauchbar, indem sie, obwohl mit sichtlichem Widerstreben, Ladung annahm, und dabei das allgemeine Resultat: grosse Schlagweite und geringe Erwärmung bestätigte. Um ihr eine beträchtliche und eben so grosse Ladung ertheilen zu können als einer dünnen, war sie nicht nur am Rande 2 Zoll breit stark gefirnißt, sondern auch auf ihrer Belegung in gleicher Breite mit Firniß überzogen. Sie zeigte übrigens nach der Entladung einen ziemlich starken Rückstand.

Entscheidender fiel das Resultat aus, als ich eine jener relativ leitenden Spiegelglasplatten von 3 Milm. Dicke vor der Belegung auf beiden Seiten zweimal mit sogenanntem Glanzlack überzog. Nach einigen Tagen, nachdem der Lack vollständig ausgetrocknet war, nahm die Tafel eine starke Ladung an. Verglichen mit einer 1 Milm. dicken Platte von grünem Fensterglase gab sie mehr als die doppelte Schlagweite, aber kaum die halbe Erwärmung, ungeachtet der Rückstand sehr gering war.

Um die Versuche bei Glas von derselben Sorte anstellen zu können, bekleidete ich zwei Tafeln Glas von 1 Milm. dickem Fensterglas bloß auf der einen Seite mit Stanniol und legte sie dann mit den unbekleideten Seiten zusammen. So hatte ich eine Tafel von doppelter Dicke. Wollte ich

eine von drei oder mehrfacher Dicke haben, so schaltete ich zwei, drei oder mehrere Tafeln ein.

Auf solche Weise gelangte ich denn, trotz einiger Schwankungen in den einzelnen Werthen, zu dem glaube ich nicht zweifelhaften Resultate, dass die Wärme im Schließungsbogen mit der Dicke der Tafel abnimmt.

Während also, wie bekannt, Schlagweite und Erwärmung in demselben Maasse zu- oder abnehmen, wenn, bei gleicher Dicke und Ladung des Isolators, die Grösse der belegten Flächen verändert wird, besitzen diese Phänomene einen umgekehrten Gang, wenn man, bei gleichgelassenen Flächen, mit der Dicke eine Veränderung vornimmt.

Die zweite Aufgabe, die ich mir bei der Franklinschen Tafel gestellt habe, betraf das Material derselben.

Es gibt eine ganze Anzahl isolirender Substanzen, die geeignet wären, Platten von der zu dieser Untersuchung erforderlichen Grösse und Düntheit zu liefern. Allein um solche daraus darzustellen, bedürfte es Vorkehrungen, die ich mir bisher noch nicht verschaffen konnte. Ich war daher genötigt, mich auf diejenigen Substanzen zu beschränken, die schon in Plattenform käuflich sind.

Zunächst richtete ich mein Augenmerk auf die Gutta Percha, sah mich aber in meinen Erwartungen sehr getäuscht. Denn diese Substanz, obwohl sie allgemein für einen guten Isolator gilt, erwies sich in dem Maasse leitend, dass sie nicht die geringste bleibende Leitung annahm, die Platten mochten 2 oder 3 Millm. dick seyn, gefirnißt oder nicht auf dem über 2 Zoll breiten Rand neben der Belegung.

Besser dem Zweck entsprach die sogenannte Kammasse oder das Horngummi, aber doch lange nicht so unbedingt, wie ich es vorausgesetzt hatte.

Dies Compositum, welches jetzt so häufig als Isolationsmittel zur Construction von Inductions-Apparaten verwandt wird, ist offenbar nicht immer von gleicher Zusammensetzung, denn ich habe aus einer und derselben Fabrik

einmal brauchbare, und das andere Mal unbrauchbare Platten erhalten.

Unbrauchbar fand ich die Platten, die eine schwarze, glatte und glänzende Oberfläche hatten, obwohl ich nicht behaupten will, dass diese Oberflächen-Beschaffenheit gerade immer das Kriterium der Unbrauchbarkeit sey.

Die Ladung dieser Platten war so schwach und vorübergehend, dass sie gar keine nähere Untersuchung gestattete.

Selbst als zwei solcher Platten, die beiläufig gesagt 1 Milm. dick waren, nur auf der einen Seite belegt und auf der anderen, sowie auf dem ganzen Rande stark gefirnißt wurden, gaben sie beim Zusammenlegen der gefirnißten Seiten keine besseren Resultate.

Dagegen erwiesen sich zwei Platten von grauer, nicht glatter und glänzender Oberfläche, selbst als der Rand ringsum die Belegung noch nicht gefirnißt war, vollkommen brauchbar.

Sie nahmen eine starke Ladung an, und führten bei oft wiederholten Versuchen unverändert zu dem Resultat, dass, bei gleicher Ladung, die Schlagweite gröfser und die Erwärmung im Schließungsbogen geringer ist als bei einer eben so dicken Glastafel.

Ich übergebe fernere Versuche, die ich mit sogenannten Patentgummi, Wachstafeln und anderen Substanzen angestellt, da es mir nach diesem einen Resultat nicht mehr zweifelhaft zu seyn scheint, dass die Natur des Isolators wirklich einen Einfluss auf die elektrischen Entladungen seiner Belege ausübt.

Ich glaube auch, dass alle die Versuche, welche Faraday und Andere über sogenannte Capacität, Durchdringlichkeit, specifisches Inductionsvermögen u. s. w. der Isolatoren angestellt haben, nicht besser und erfolgreicher wiederholt und weiter geführt werden können, als wenn man aus solchen Substanzen Franklin'sche Tafeln bildet und die Phänomene ihrer Entladung studirt.

Schließlich mufs ich noch eines Widerspruchs gedenken,

der, — wenigstens scheinbar, — zwischen meinen Beobachtungen und der Theorie besteht.

Nach der mechanischen Wärmetheorie, wie sie im Jahre 1852 von Clausius auf die elektrische Entladung angewandt worden ist, heißt es:

Die Summe aller durch eine elektrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen ist gleich der dabei eingetretenen Zunahme des Potentials der gesamten Elektricität auf sich selbst.

Und indem Clausius diesen Satz auf eine kugelförmige Leydner Flasche und eine kreisförmige Franklin'sche Tafel anwendet, findet er, dass bei beiden Apparaten die Wärme-Entwicklung, unter sonst gleichen Umständen, *direct proportional* ist der Dicke des Isolators (oder vielmehr dem gegenseitigen Abstand der Belege), wenn man nämlich die höheren Potenzen der Dicke vernachlässigt; allein selbst wenn man diese berücksichtigt, ist, zufolge der Theorie, die Zunahme der Wärme mit steigender Dicke noch immer eine sehr bedeutende.

Ich habe das Wärme-Verhältnis nach seiner Formel bis zur 3ten Potenz der Dicke berechnet für eine kreisförmige Tafel von 10 Zoll oder 270 Mill. Durchmesser und resp. 1, 3 und 10 Mill. Dicke, Verhältnisse, die denen meiner quadratischen Tafeln mit abgerundeten Ecken wenigstens nahe kommen.

Berücksichtigt man bloß die erste Potenz der Dicke, so würde die Wärme in den drei Fällen also wachsen wie 1 : 3 : 10, und geht man bis zur dritten Potenz, wäre das Verhältnis 0,99 : 2,90 : 8,97, also immer noch ein sehr steigendes.

Unmöglich hätte mir ein solches entgehen können, wenn es wirklich stattgefunden bei meinen Beobachtungen, die im Gegentheil bei dem Uebergange von der einfachen zur dreifachen Dicke eine *Ablaufnahme* der Wärme um fast die Hälfte ergaben.

Wie ist nun dieser Widerspruch zu erklären? — Ich wage nicht, mich schon jetzt entscheidend darüber auszu-

sprechen; aber ein Grund zur Differenz liegt wohl darin, dass die Theorie die gesamte Wärme-Entwicklung in dem ganzen Apparat betrachtet, das Experiment dagegen nur die Wärme in dem Schließbogen, oder vielmehr in einem constanten Theil desselben misst.

Soll aber dieser Umstand zu einer befriedigenden Erklärung führen, so muss man zugleich annehmen, dass, außerhalb des metallischen Schließungsbogens, noch sonst irgendwo eine beträchtliche und nach Dicke und Natur der Tafel veränderliche Wärmemenge entwickelt werde, also auf den Belegen, im Isolator oder im Entladungsfunkens.

Eine Wärme-Entwicklung auf den Belegen, wenn sie auch sehr gering seyn mag, kann wohl nicht zweifelhaft seyn, da daselbst die Elektricität während der Entladung in Bewegung ist; aber durch den Isolator geht keine Elektricität, sie dringt höchstens etwas ein, und im Ganzen genommen findet darin bloß eine vertheilende Wirkung, eine Influenz statt.

Darf man nun annehmen, dass diese influencirende oder vielmehr de-influencirende Wirkung, diese Rückkehr der Theilchen aus einem polarisirten Zustand in einen indifferenten, mit Wärme-Entwicklung verknüpft sey? Man könnte dafür die neuerlichen Beobachtungen von Siemens<sup>1)</sup> anführen, wiewohl dabei die Wirkungen der Influenz und De-Influenz nicht geschieden sind. Indes, bevor man darüber in einem oder dem anderen Sinne entscheidet, ist es wohl ratsam, den Anteil des Entladungsfunkens an der gesamten Wärme-Entwicklung zu ermitteln, was ich einer Fortsetzung dieser Arbeit vorbehalten habe.

1) Monatsschrift d. Akad. 1864, S. 614. (Diese Ann. Bd. 125, S. 137.)

**VII. Ueber den Auftrieb in Flüssigkeiten, welche specifisch schwerere oder leichtere Körperchen suspendirt enthalten; von Camillo Bondy.**

(Aus den Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. LI, von Hrn. Verf. mitgetheilt.)

**V**orliegende Arbeit unternahm ich auf Vorschlag unter Leitung meines Lehrers Prof. Mach, zunächst bloß zu meiner Uebung. Da sich jedoch bei der Untersuchung manches vielleicht auch für Andere Brauchbare ergeben hat, entschloß ich mich, die Resultate zu publiciren.

Ich versuchte auf experimentellem und theoretischem Wege die Beantwortung der Frage: *Welchen Einfluß haben specifisch schwerere oder leichtere in einer Flüssigkeit suspendirte Körperchen auf den Auftrieb in derselben?*

Es scheint mir, daß dieser Gegenstand bisher nicht genügend behandelt worden, obgleich sich demselben bei näherer Betrachtung sehr interessante Seiten abgewinnen lassen. Meines Wissens hat diese Frage, wenn auch nicht genau in derselben Form, zuerst Brücke bei Gelegenheit der Untersuchung des specifischen Gewichtes der Milch angeregt.

Brücke<sup>1)</sup> sagt in seinem Aufsatze:

Es fragt sich nun, ob die Unterschiede, welche sich in den Angaben des Tausendgränfläschchens und des Aräometers nothwendig zeigen müssen, groß genug sind, um mit Sicherheit wahrgenommen zu werden; ist dies der Fall, so würde man auch aus ihnen einen Schluss auf die Menge des Rahms machen können, den die Milch absetzen wird; denn wenn man die Angabe des Tausendgränfläschchens mit  $a$ , die des Aräometers mit  $b$ , und eine Constante für das mittlere specifische Gewicht des Rahms mit  $c$  bezeichnet, wenn man ferner die absoluten Gewichte des Serums und des Rahms mit  $p$  und  $p_1$  bezeichnet, so hat man:

$$\frac{p_1}{p} = \frac{c(b-a)}{b(a-c)}.$$

1) Müller's Archiv 1847, S. 409.

Aus dieser Formel Brücke's ersieht man, daß Brücke annimmt, die suspendirten Körperchen wirkten gar nicht auf das Aräometer; denn sie ist, was übrigens nirgends ausdrücklich gesagt wird, offenbar unter der Annahme abgeleitet, daß die Aräometerangabe  $b$  dem specifischen Gewichte des Serums entspreche. Wir erhalten nämlich unter dieser Voraussetzung für das mittlere specifische Gewicht  $a$  nach dem Pyknometer die unmittelbar verständliche Formel:

$$a = \frac{p + p_1}{\frac{p}{c} + \frac{p_1}{c}}$$

aus welcher sofort der obige Ausdruck für  $\frac{p_1}{p}$  folgt.

Es scheint mir nun diese Annahme Brücke's einer besonderen Prüfung werth. Doch dürfte zu diesem Ende ein anderes Experimentirmaterial als das von Brücke verwendete zwecknäfsiger seyn. Nachdem Brücke aus zehn Versuchen die Gränzen der Differenzen in den Angaben des Pyknometers und eines feinen Aräometers auf  $+0,00010$  und  $-0,00014$  und die mittlere Differenz auf  $-0,000018$  bestimmt hat (durch Abziehen der Aräometer- von der Pyknometerangabe) schreitet er zu den Versuchen mit einer Emulsion von Mohnöl und arabischem Gummi und mit Milch. Das Aräometer zeigte bei zwei Emulsionen und bei zwei Milchsorten constant ein grösseres specifisches Gewicht als das Pyknometer selbst für die unterste Schicht der Flüssigkeit. Die gröfsten Differenzen sind bei den Emulsionen  $0,00356$ ,  $0,00370$ , bei der Milch  $0,00058$ ,  $0,00017$ . Diese Differenzen überschreiten allerdings die Gränzen der Beobachtungsfehler.

Ich selbst habe Bestimmungen an ganz frischer Milch mit dem Pyknometer, mit dem Glastropfen an der hydrostatischen Waage und mit einem guten Scalenaräometer, an welchem die Hunderttheile des specifischen Gewichtes abgelesen, die Tausendtheile aber noch sehr gut geschätzt werden konnten.

Die Ergebnisse war folgende:

**I. Versuch.**

Aräometer	1,0300
Glastropfen	1,0306
Pyknometer	1,0296

Bei diesem ersten Versuche wurde aus Versehen die noch warme Milch in das Pyknometer gefüllt, in den späteren Versuchen aber immer auf die Temperatur des gewölbigen Wassers abgekühlt. (15° C.)

**II. Versuch.**

Aräometer	1,0300
Pyknometer	1,0306

**III. Versuch.**

Aräometer	1,0300
Pyknometer	1,0306

Es drängte sich mir bei diesen Bestimmungen die Ueberzeugung auf, dass bei der Milch die etwa vorkommenden Differenzen doch zu klein seyen, um darauf sichere Schlüsse zu bauen. Ich machte mich also zunächst an die experimentelle Beantwortung der Frage: *Haben überhaupt suspendirte Körperchen einen Einfluss auf die Aräometerangabe?* Gepulverter Gyps wurde in Wasser aufgerührt, und diese Flüssigkeit wurde mit dem Aräometer untersucht.

**I. Versuch.**

Specificisches Gewicht der frisch aufgerührten Flüssigkeit	1,030
do. der halb geklärten	1,020
do. der ganz klaren	1,003

**II. Versuch.**

mit derselben Flüssigkeit am folgenden Tage angestellt:	
aufgerührt	1,030
halb geklärt	1,020
ganz geklärt	1,003

Hieraus ist zu ersehen, dass die suspendirten Gypstheilchen einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Aräometerangabe üben, indem die entstehende Gypslösung bloß ein Gewicht von 1,003 zeigt.

Ein weiterer Versuch war folgender. Eine Lösung von

essigsaurem Blei vom specifischen Gewichte 1,195 wurde mit verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,225 zu gleichen Theilen rasch zusammengerührt.

Verhielt sich das sofort ausgeschiedene, aber noch suspendierte schwefelsaure Blei bezüglich seiner Wirkung auf das Aräometer wie gelöst, so musste die Mischung ein Gewicht von 1,205 zeigen. Das Aräometer gab 1,214, welche Differenz entschieden der Contraction zugeschrieben werden kann. Die geklärte Flüssigkeit zeigte 1,122, die wieder aufgerührte 1,214. Dieser Versuch kann bereits als ein quantitativer angesehen werden. Es geht aus demselben mit höchster Wahrscheinlichkeit hervor, daß das feinvertheilte Blei wie gelöstes Blei auf das Aräometer wirkt.

In 83 Grm. Wasser wurden 5 Grm. schwefelsauren Bleies vom specifischen Gewicht 6,2 zerrührt. Das Gewicht war:

nach der Rechnung . . . . .	1,050
nach der Beobachtung . . . . .	1,050

Wurden noch 83 Grm. Wasser zugesetzt, so war  
das berechnete Gewicht . . . . . 1,031  
das beobachtete Gewicht . . . . . 1,030

Soweit meine Beobachtung reicht, wirken fein vertheilte suspendierte Körper auf das Aräometer selbst quantitativ gerade so wie gelöste.

Unmittelbar klar ist, daß diese Wirkung von dem Grade der Vertheilung nicht unabhängig seyn kann. Eine Bleikugel einfach in eine Flüssigkeit geworfen, kann nicht so wirken, wie fein vertheiltes Blei. Die Frage stellt sich also jetzt so: Wie hängt die Wirkung der Körper auf das Aräometer von der Feinheit der Vertheilung ab? Die Frage in dieser Fassung experimentell zu beantworten ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden. Es ist allerdings leicht in eine Mischung von Alkohol und Wasser eine bedeutende Anzahl von Oeltröpfchen bestimmter Größe zu bringen. Man läßt einfach Oelstrahlen von bestimmter Dicke einfließen, welche nach dem Plateau'schen Gesetz<sup>1)</sup> in Tropfen von bestimmter Größe zerfallen. Allein

1) *Plateau, sur les liquides sans pesanteur. Mémoires de l'Académie de Bruxelles, T. 33. — Mach, Compend. d. Physik. S. 82.*

wenn die Alkoholnischung und das Oel von nahezu gleichem specifischen Gewicht sind, so ergeben sich für das Aräometer sehr geringe Differenzen. In jedem andern Falle aber sinken etwas grössere Tropfen rasch zu Boden oder steigen rasch auf. Auch ist es schwer, bei der Manipulation mit der Flüssigkeit die Tropfen nicht zu zerstören. Ich muss demnach die Absicht, den Einfluss der Vertheilung experimentell zu untersuchen, vorläufig aufgeben. Vielleicht würde man brauchbarere Experimentirflüssigkeiten erzielen, wenn man Strahlen von geschmolzenem Kolophonium in kaltes Wasser eintreiben würde.

Um die angefangenen Versuche nicht ganz unbenutzt zu lassen, wurden einige Emulsionen von Alkohol und Oel mit Hülfe einer kleinen Spritze hergestellt und untersucht.

#### I. Versuch.

Eine Emulsion aus 3 Volumtheilen Alkohol vom spec. Gewicht 0,805 und 1 Volum Oel vom Gewicht 0,875.

Berechnetes Gewicht der Emulsion . . . . .	0,820
Beobachtetes      "      "      "      . . .	0,820

#### II. Versuch.

1 Volum Alkohol vom spec. Gewicht 0,805 und 1 Volum Oel vom Gewicht 0,875.

Berechnet . . . . .	0,840
Beobachtet . . . . .	0,840

#### III. Versuch.

1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Oel. Specifiche Gewichte wie oben.

Berechnet . . . . .	0,851
Beobachtet . . . . .	0,850

Die Flüssigkeit im Versuche III war sehr zähe und die Aräometerbestimmung daher weniger sicher. Die Versuche bestätigen vollständig meine frühere Ansicht. Zu bemerken ist, dass die Aräometerangaben selbst dann noch mit der Rechnung stimmten, wenn die überwiegende Anzahl der Tropfen mit freiem Auge sichtbar war.

Ich will nun versuchen, das Beobachtete theoretisch begreiflich zu machen. Es kann zunächst gefragt werden,

wie es überhaupt möglich sey, dass ein fein vertheilter spezifisch schwererer oder leichterer Körper in einer Flüssigkeit so lange suspendirt bleibt. Es ist dies offenbar die Wirkung der Bewegungswiderstände, welche die Körpertheilchen in der Flüssigkeit erfahren. Die Bewegungswiderstände sind Functionen der Geschwindigkeit. Ich versuche zwei Annahmen und setze den Widerstand einmal der ersten, dann der zweiten Potenz der Geschwindigkeit proportional. Heisse  $v$  die Geschwindigkeit vertical abwärts gerechnet,  $t$  die Zeit,  $p$  das Gewicht der Masseneinheit des suspendirten Körpers nach Abzug des Gewichtsverlustes,  $q$  ein vom Querschnitt abhängiger Widerstandscoefficient ebenfalls auf die Masseneinheit bezogen, so haben wir für beide Fälle beziehungsweise die Gleichungen:

$$(1) \quad \frac{dv}{dt} + qv - p = 0$$

$$(2) \quad \frac{dv}{dt} + qv^2 - p = 0$$

und beziehungsweise ihre Integrale

$$(3) \quad v = Ae^{-qt} + \frac{p}{q},$$

$$(4) \quad v + \sqrt{\frac{p}{q}} \cdot \frac{Ae^{2\sqrt{pq} \cdot t} - 1}{Ae^{2\sqrt{pq} \cdot t} + 1}.$$

Man sieht sofort, dass, wie auch die Constante  $A$  durch den Anfangszustand bestimmt seyn möge, sich  $v$  schon nach einer endlichen Zeit nahezu auf beziehungsweise folgende zwei Werthe zurückzieht:

$$(5) \quad v = \frac{p}{q},$$

$$(6) \quad v = \sqrt{\frac{p}{q}}.$$

Die Bewegung des suspendirten Theilchens wird alsbald gleichförmig, die Geschwindigkeit constant. Es handelt sich nun um die Bestimmung dieser Gränze von  $v$ . Man braucht hierbei nur zu überlegen, dass wenn man einen Körper von bestimmter Form in  $n$  kleinere untereinander con-

gruente, dem ersten ähnliche Körper theilt, die Masse in anderu Verhältnisse abnimmt, als der Querschnitt. Nennen wir bei einer bestimmten Masse die Werthe von  $\epsilon$  beziehungsweise  $k$ ,  $k'$ , so lehrt die genannte Ueberlegung sofort, dafs für den  $\frac{1}{n}$  Theil dieser Masse die Geschwindigkeiten beziehungsweise gegeben seyen durch die Gleichungen:

$$(7) \quad v = \frac{k}{\sqrt{n}}$$

$$(8) \quad v = \frac{k'}{\sqrt{n}}.$$

In jedem der beiden Fälle nimmt also die Fallgeschwindigkeit ab, wenn die suspendirte Masse kleiner wird, und sehr kleine Massen können demnach sehr langsam fallen<sup>1)</sup>.

Die Ableitung gilt aber nur für ein einzelnes in einer Flüssigkeit enthaltenes Körperchen. Enthält die Flüssigkeit eine grosse Menge suspendirter Theile, so müssen sie sich gegenseitig am Fallen hindern. Die Flüssigkeit, die einem Theilchen ausweicht, stösst an das andere. Das Fallen findet desto langsamer statt, je feiner die Vertheilung, je mehr das Suspendirte so zu sagen ein Sieb bildet, welches fallende Sieb die Flüssigkeit durchströmen muss. Die Fallgeschwindigkeit muss mit der Vertheilung in einem weit höhern Maafse abnehmen, als die Formeln (7), (8) besagen. Dies Raisonnement wird durch die Erfahrung auffallend bestätigt. Ich bilde eine Emulsion von Alkohol (spec. Gewicht = 0,805) und Oel (spec. Gewicht = 0,875), welche sich etwa 12 Stunden als Emulsion erhält. Bringe ich aber einen Tropfen der Emulsion in Alkohol (vom spec. Gewicht 0,805), so fällt dieser ausnehmend rasch zu Boden, zum Beweise, dafs hier die Oeltröpfchen freier fallen können als in der Emulsion, wo sie sich gegenseitig behindern.

Wie hat man sich nun die Wirkung der suspendirten Theilchen auf das Aräometer vorzustellen?

<sup>1)</sup> Vergl. die ganz elementare Darstellung in Mach, Compendium der Physik S. 45.

Man könnte zunächst meinen, dass die in der Flüssigkeit eingeschlossenen Theilchen dieselbe einfach in ein Communicationsgefäß mit unzähligen Armen verwandeln, dass also diese Theilchen sonst gar nicht auf das Aräometer wirken. Diese Ansicht ist eben die nächstliegende. Ja es scheint sogar, dass Brücke dieselbe zu der seinigen gemacht hat. Dennoch kann sie eine genauere Prüfung nicht aushalten und lässt sich schon auf bloß logischem Wege *ad absurdum* führen, abgesehen davon, dass sie durch die Erfahrung widerlegt wird.

Man denke sich eine bedeutende Menge Alkohol, in welcher etwas Oel suspendirt ist. Das Aräometer zeigt blos den Alkohol an. Man mische nun Alkohol in eine bedeutende Quantität Oel, so giebt das Aräometer blos das Gewicht des Oeles. Oel und Alkohol aber zu gleichen Volumtheilen zusammengemengt, müfsten nach obigem Principe beide specifischen Gewichte zeigen, denn im letzten Falle ist der Alkohol so gut im Oel suspendirt, wie das Oel im Alkohol. Das obige Princip kann also kein Princip seyn.

Man könnte die Frage mit Hülfe des Princips der virtuellen Bewegung zu behandeln versuchen. Ein Aräometer befindet sich in einer Flüssigkeit, welche suspendirte Theilchen enthält. Bringt man dem Aräometer eine sehr kleine Verschiebung bei, indem wir es einsinken lassen, so muss offenbar eine entsprechende Quantität Flüssigkeit mit allem was sie suspendirt enthält, gehoben werden. Demnach müfste das Aräometer ein mittleres specifisches Gewicht zeigen. So scheint es auf den ersten Blick. Allein die Sache ist nicht so einfach. Die suspendirten Theile hängen nur durch die Reibung mit der Flüssigkeit zusammen und diese richtet sich nach der Geschwindigkeit, welche letztere in Gleichgewichtsbetrachtungen keine Rolle spielt. Man müfste also hiernach beinahe vermuthen, dass ein Aräometer in der gedaachten Flüssigkeit zwar so im Gleichgewichte ist, als ob sie rein wäre, dass es aber in der Flüssigkeit so schwingt, als ob die suspendirten Theile gelöst

wären. Die richtige Auflösung dieses Paradoxons, liegt, wie mir scheint, in der einfachen Bemerkung, dass die Frage eben niemals eine statische, sondern stets eine dynamische sey. Die suspendirten Theile sind im Fallen begriffen. Sie fallen aber weit langsamer als im leeren Raume. Sofern sie aber weit langsamer fallen, müssen sie durch die Flüssigkeit aufgehalten seyn, was nur möglich ist, indem letztere auf diese einen Druck ausübt, folglich auch selbst einen solchen erleidet. Dieser Druck muss bei einem gleichförmigen Gemenge proportional der Tiefe unter dem Niveau zunehmen.

Stellen wir uns ein cylindrisches mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß vor, in welchem eine Reihe horizontal über einander befindlicher feiner Siebe angebracht wäre. Jedes Sieb strebt zu fallen. Hierbei muss es die unterhalb befindliche Flüssigkeit zwischen sich durchpressen. Weil dies nur langsam geschehen kann, wirkt es wie der Kolben auf die Flüssigkeit in einem Pumpenstiefel. Je tiefer die Flüssigkeitsschicht, welche wir betrachten, unter dem Niveau liegt, desto mehr Siebe hat sie zu tragen. Der hydrostatische Druck nimmt proportional der Tiefe unter dem Niveau zu. Hierzu gesellt sich der von den Sieben herührende Druck, der ebenfalls proportional ist der Tiefe unter dem Niveau. Die Druckverhältnisse gestalten sich also ganz so, wie wenn dieselbe specifisch schwerer wäre. Das eingesunkene Aräometer muss einen gröfseren Auftrieb zeigen. Die Flüssigkeit wird durch die suspendirten Theile in ein Communicationsgefäß verwandelt, aber in ein Communicationsgefäß und ein Röhrensystem, dessen Wände auf den Inhalt drücken. Die Flüssigkeit wird von unten nach oben durch das Röhrensystem durchgepresst. Abgesehen von dem hydrostatischen Drucke nimmt in jedem solchen Röhrensystem die Pression in der Richtung der Strömung ab. (Vergl. Volkmann's Hämodynamik).

Es kann sich jetzt nur mehr um die quantitative Wirkung der suspendirten Theilchen handeln. Würden die Theilchen in *absoluter* Ruhe in der Flüssigkeit schweben,

liegt, Frage  
nische  
riffen.  
sofern  
flüssig-  
re auf  
n sol-  
förmig-  
Niveau  
  
it ge-  
l über  
. Je-  
erhalb  
Weil  
r Kol-  
tiefer  
er dem  
er hy-  
er dem  
en her-  
Tiefe  
en sich  
r wäre.  
auftrieb  
Theile  
a Com-  
nde auf  
n nach  
gesehen  
solchen  
römung  
n nicht  
e Wir-  
len die  
aweben,

so müßten sie ihren ganzen Druck äufsern und wie gelöst wirken. In dem Maafse aber, als sie sich selbst und die Flüssigkeit bewegen, in dem Maafse als die Geschwindigkeitshöhe der strömenden Flüssigkeit grösster wird, muß die Widerstandshöhe (der Druck) geringer werden. (Gesetz der Erhaltung der Kraft.)

Da nun in den meisten Fällen, in welchen man überhaupt experimentiren kann, die Theilchen *sehr langsam fallen*, wird man mit den gewöhnlichen Beobachtungsmitteln, ihre Wirkung so finden, als ob sie gelöst wären. Von einer Differenz zwischen Pyknometer und Aräometer kann theoretisch keine Rede seyn. Denn auch auf die Waage können die Theilchen nur in sofern wirken, als sie im Falle gehindert sind. Woher also die Differenzen Brücke's röhren, welche doch keine Beobachtungsfehler seyn können, dies zu entscheiden bin ich nicht in der Lage.

Experiment und Theorie führen demnach gemeinschaftlich zu dem Satze:

*Fein und gleichförmig vertheilte, in einer Flüssigkeit suspendirte Theilchen afficiren das nach irgend einer Methode bestimmte specifische Gewicht und den Auftrieb desto mehr in derselben Weise wie gelöste Körper, je langsamer sie in der Flüssigkeit fallen oder steigen.*

Ich schließe diese Betrachtung in der Hoffnung, etwas zur Klärung der Frage beigetragen zu haben. Es würde mir natürlich sehr zur Befriedigung gereichen, wenn dadurch manche wichtige physiologische Untersuchungen, wie etwa die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Blutkörperchen wieder angeregt würden. Endlich bitte ich noch um Nachsicht bei Beurtheilung meines ersten Versuches<sup>1)</sup>.

1) Ich darf wohl nicht fürchten, der Gewährung dieser Bitte Eintrag zu thun, wenn ich hier an die frühere Arbeit von P. S. Girard erinnere (Siehe Annal. Bd. V (1825) S. 43), die sicher zu berücksichtigen gewesen wäre.

VIII. Ueber Flüssigkeiten, welche suspendirte Körperchen enthalten; von Ernst Mach.

**O**bwohl der Aufsatz des Hrn. C. Bondy zur Zeit seiner Publication vollständig meinen Ansichten entsprach, habe ich doch später die Nothwendigkeit gefühlt, den Gegenstand nochmals vorzunehmen. Ich muß den Betrachtungsweisen, welche Hr. Bondy auf meine Veranlassung angewandt hat, einige Ergänzungen und Verbesserungen beifügen.

Denken wir uns eine Flüssigkeit gleichförmig mit fein vertheilten specifisch schwereren suspendirten Körperchen erfüllt, so üben diese, weil sie durch die Bewegungswiderstände am Fallen gehindert sind, einen von oben nach unten stetig zunehmenden Druck auf die Flüssigkeit aus, welcher sich zu dem gewöhnlichen hydrostatischen Drucke hinzugesellt. Dieser Druck äußert sich in den Angaben des Aräometers und der Waage. Wären die Körperchen nur zum Theil am Fallen gehindert, so müßte der erwähnte Druck geringer werden. Diese Verminderung müßte aber durch die Waage ebenso gut wahrgenommen werden, wie durch das Aräometer.

Da an letzterer Ansicht selbst ein geachteter Chemiker, ein Mann der Waage, Anstoß genommen hat, will ich dieselbe genauer begründen. An einem Arm der Waage befindet sich statt der Schale ein vertical aufgehängter Draht. Dieser trägt ein durchbohrtes Gewicht von der Masse = 1, welches mit Reibung an dem Drahte abwärts gleiten kann. Das Gewicht zieht nur durch die Reibung an der Waage, die Waage zieht umgekehrt nur durch die Reibung an dem Gewicht. Die Reibung setzen wir proportional der Geschwindigkeit. Dann besteht, vorausgesetzt daß die Waage immer im Gleichgewicht gehalten werde, für das Gewicht die Bewegungsgleichung:

$$\frac{dv}{dt} = g - bv.$$

Lassen wir die Fallgeschwindigkeit von Null an zunehmen, so ist die durch  $g - bv$  gemessene Beschleunigung im ersten Moment  $g$ , also die ganze Beschleunigung der Schwere. In diesem Moment kann das Gewicht gar nicht auf die Waage wirken, weil es ganz so fällt als ob es frei wäre. Bei wachsender Geschwindigkeit nimmt die Beschleunigung ab und wird endlich = 0 für  $bv = g$ , d. h. die Bewegung wird von da an gleichförmig und findet mit der constanten Geschwindigkeit  $\frac{g}{b}$  statt. Diese Verminderung der Beschleunigung muß nun offenbar durch den Reibungswiderstand bewirkt werden und sich als Zug auf die Waage bemerkbar machen. Der Ausdruck  $\frac{dv}{dt} = g - bv$  macht es unmittelbar ersichtlich, daß die Beschleunigung des Gewichtes  $\frac{dv}{dt}$  gerade um so viel vermindert erscheint als  $bv$  der Reibungswiderstand oder der Zug auf die Waage beträgt. Ist die constante Geschwindigkeit erreicht, so wird die ganze *Beschleunigung* von der Waage aufgezehrt und das Gewicht bewegt sich nun mehr mit der bisher aufgespeicherten *Geschwindigkeit* weiter. Dies tritt nach unsren Voraussetzungen streng genommen erst nach einer unendlichen Zeit ein.

Während ich nach einem bequemen experimentellen Beweis suchte, dafür, daß Körper, welche zum Theil fallen können, weniger auf die Waage wirken, fand ich, daß Poggendorff bereits eine sehr elegante Demonstration dieser Art in seiner Modification der Atwood'schen Fallmaschine geliefert hat. Poggendorff<sup>1)</sup> hat, um mich kurz auszudrücken, die Rolle der Atwood'schen Maschine an eine Waage gehängt. Es zeigt sich nun, daß die durch ein Zulegegewicht bewegten Massen leichter sind eben in der Bewegung, als wenn man durch Fixiren der Rolle etwa, diese Bewegung unmöglich macht<sup>2)</sup>.

1) Pogg. Ann. 1854, Bd. 92, S. 179.

2) Poisson behandelt den Fall im 2. Bande seiner *Traité de mécanique*.

Ich selbst kam auf den Gedanken ein Pendel mit einer grossen von Flüssigkeit erfüllten Linse anzuwenden und die Druckveränderungen während der Schwingung durch eine Art Manometer ersichtlich zu machen.

An einer Rolle, welche wir ohne Masse und Reibung voraussetzen, hänge einerseits das Gewicht  $P$ , anderseits  $P+p$  an derselben Schnur. Dann ergiebt sich nach d'Alembert's Princip für die Bewegung sämmtlicher Massen:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{p}{2P+p} \cdot g,$$

wobei wir  $v$  auf der Seite von  $P+p$  abwärts positiv rechnen. Einerseits an der Rolle hängt eine Last  $P+p$ , welche statt des freien Falles mit der Beschleunigung  $g$  nur mit  $\frac{p}{2P+p}g$  fällt. Die Beschleunigung  $g - \frac{h}{2P+p}g$  aufwärts muss also von der Rolle herrühren. Anderseits muss der Last  $P$  die Beschleunigung  $g + \frac{p}{2P+p}g$  aufwärts ertheilt werden. Multipliciren wir die Beschleunigungen mit den zugehörigen Massen um die Zugkräfte zu erhalten und bedenken wir, daß die Massen mit  $g$  multiplicirt die Gewichte geben, so hat die Rolle folgende Gewichte zu tragen:

Auf der Seite von  $P+p$  das Gewicht  $\frac{2P}{2P+p}(P+p)$ .

auf der Seite von  $P$  das Gewicht .  $\frac{2P+2p}{2P+p} \cdot P$ .

Beide Gewichte erweisen sich als gleich und ihre Summe kann ausgedrückt werden durch:

$$2P+p - \frac{p}{2P+p} \cdot p$$

d. h. Last, welche die Rolle zu tragen hat, erscheint verminderd um die Kraft, welche für sich allein die wirkliche Bewegung des Zulegegewichtes  $p$  bewirken würde.

Die Massen sollen nun noch eine der Geschwindigkeit proportionale Reibung aneinander erfahren. Dann haben wir,

$$\frac{dv}{dt} = \frac{p}{2P+p} g - bv$$

$$v = Ae^{-bt} + \frac{p}{2P+p} \cdot \frac{g}{b}$$

und wenn die Geschwindigkeit von Null an wächst

$$v = \frac{p}{2P+p} \cdot \frac{g}{b} (1 - e^{-bt}).$$

Bezeichnen wir die Massen von  $P$  und  $p$  beziehungsweise mit  $M$  und  $m$ , so erhalten wir wieder für die Lasten, welche die Rolle trägt:

$$\frac{2P^2 + 2Pp}{2P+p} + bv(M+m) \text{ und}$$

$$\frac{2P^2 + 2Pp}{2P+p} - bvM$$

Diese Lasten sind aber, wenn Reibung stattfindet, ungleich. Auf der Seite von  $P+p$  trägt die Rolle um  $bv(2M+m)$  mehr. Die Summe der beiden Lasten ist aber:

$$2P + p + m \left( bv - \frac{p}{2P+p} g \right)$$

woraus man ersieht, daß die Rolle die ganze Last  $2P+p$  trägt, sobald die Geschwindigkeit der Bewegung constant geworden ist, wie groß diese Geschwindigkeit auch sey. Also nur die *Beschleunigung*, nicht die *Geschwindigkeit* der Bewegung bestimmt in unserm Falle die Last.

Wir können uns eine Flüssigkeit mit suspendirten Körperchen als ein System von Rollen vorstellen, an welchen mit Reibung grössere Massen absteigen, während gleichzeitig kleinere aufsteigen. Einer feinern Vertheilung entsprechen mehr Rollen und eine grössere Reibung. Die Allgemeinheit der Betrachtung leidet nichts durch dieses Bild. Denn nur auf die Bewegungen kommt es an, nicht auf die Art, wie sie hervorgebracht werden. Man kann sich die Flüssigkeit ferner vorstellen als ein System von heberförmigen Röhren, in dem einen Schenkel eine schwerere Flüssigkeit mit Reibung sinkt, während in dem andern eine leichtere aufsteigt.

Auf die Waage wirkt die Last der ganzen Flüssigkeit und aller suspendirten Körperchen *sobald sie je mit constanter Geschwindigkeit fallen*. Denken wir uns eine Flüssigkeitsmasse in einem cylindrischen Gefäße in dünne horizontale Schichten getheilt, so übt jede Schicht auf ihre

Unterlage einen Druck, welcher gleich ist dem Gewichte der in ihr enthaltenen Flüssigkeit und der suspendirten Körperchen. Zum hydrostatischen Druck gesellt sich also ein von oben nach unten zunehmender Druck von den suspendirten Theilen. *Die Flüssigkeit muss demnach auf das Aräometer gerade so wirken wie auf die Waage.* Alle diese Betrachtungen sind gleich gut anwendbar, ob die suspendirten Theile specifisch schwerer oder leichter sind als die Flüssigkeit.

Meine Widerlegung der Ansicht, dass eine von suspendirten Körpern erfüllte Flüssigkeit ein Communicationsgefäß sey, so wie ein anderes theoretisches Bild, welches ich ersonnen habe, hat bereits Hr. Bondy mitgetheilt. Ich meine die fallenden Siebe, welche die Flüssigkeit zwischen sich durchpressen. Es bleibt jedoch hier einiges zu corrigiren.

Denken wir uns ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß, welches am Boden ein System von irgendwie verzweigten Ausflusfröhren hat. Fällt das Niveau im Gefäß bei bestimmten Querschnitt um eine bestimmte sehr kleine Höhe, so leistet die Schwere eine Arbeit, welche von der Druckhöhe abhängt. Diese ganze Arbeit tritt, falls keine Widerstände wirken, als lebendige Kraft der progressiven Bewegung an der ausgestromten Flüssigkeit zu Tage. Die Ausflussgeschwindigkeit ergiebt sich in diesem Falle durch das Gesetz der Erhaltung der Kraft dem Torricelli'schen Theorem entsprechend  $v = \sqrt{2gh}$ . Jedem Quantum von lebendiger Kraft, welches an irgend einer Stelle auftritt, entspricht eine aequivalente Herabsetzung des Druckes (durch Druckhöhe ausdrückbar) an derselben Stelle. Sind in dem System verzweigter Ausflusfröhren Widerstände zu überwinden, so kann man sich die Druckhöhe in zwei Theile getheilt denken, in die Geschwindigkeitshöhe und die Widerstandshöhe. Letztere entspricht der Arbeit, welche in den Ausflusfröhren verbraucht wird. Der Druck nimmt in diesem Falle gegen die Ausflusöffnung stetig ab.

Unsere Flüssigkeit mit einem System von Sieben er-

füllt, bildet verzweigte Röhren. Die Siebe fangen an zu fallen. Sie und die durchströmende Flüssigkeit erreichen eine constante Geschwindigkeit. Von da ab ist die Beschleunigung durch die Widerstände aufgezehrt. Die ganze Arbeit der fallenden Siebe wird auf Widerstände verwendet. Die ganze Druckhöhe, mit andern Worten, wird zur Widerstandshöhe. Der Druck nimmt vom Boden gegen das Niveau zu ab, wo er = 0 wird. Eine Geschwindigkeitshöhe giebt es nicht mehr. Die Flüssigkeit bewegt sich mit der früher erlangten Geschwindigkeit. Die Flüssigkeit wechselt auch nicht wie in einer Ausflusströhre, sie bleibt immer dieselbe. Es ist also auch keine Arbeit nöthig, welche eine lebendige Kraft schafft. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat mich früher zu der falschen Ansicht verleitet, dass schneller fallende Theilchen, wegen der grössern Geschwindigkeitshöhe einen geringern Druck üben. Die Geschwindigkeit ist wie gesagt ohne Einfluss. Nur die Gleichförmigkeit des Fallens ist wichtig.

Dieselben Gesetze, wie sie hier aufgestellt werden für Flüssigkeiten mit suspendirten Theilen, müssen auch gelten für moussirende Flüssigkeiten. Ich weiss nicht wie weit diese Betrachtungsweisen ausreichen, um das Fallen des Barometers bei Regenwetter zu erklären.

Ueberall liegt hier die einfache Bemerkung zu Grunde, dass ein Körper von einem andern nur dann einen Druck erleidet, wenn er dem letzteren Beschleunigung nimmt. Wenn man aus bedeutender Höhe ins Wasser springt und dabei eine Last in der Hand hält, kann man leicht bemerken, dass der Druck im Fall aufhört. Hierher gehört noch eine Erscheinung, die meines Wissens noch nicht besprochen wurde. Ich meine die merkwürdige Veränderung des Gemeingefühls, welche man beim Fallen, auch schon beim Schaukeln empfindet. Die Erklärung ist einfach. Beim Fallen des ganzen Körpers hört der hydrostatische Druck des Blutes auf, die Gelenke werden von den Extremitäten nicht mehr gedrückt, der ganze Körper verhält sich wie schwerlos. Aehnlich müfste man sich befinden, wenn man

plötzlich auf einen kleinen Planeten versetzt würde. Die Schwerlosigkeit des Körpers kann noch weitere physiologische Wirkungen haben (Seekrankheit). Der aufliegende Flüssigkeitstropfen ist platt, der fallende sphärisch. Die Plateau'schen Gleichgewichtsfiguren müssen sich an fallenden Flüssigkeiten darstellen lassen.

Mit Hilfe meiner Theorie lassen sich einige Aufgaben lösen.

1. Es sey ein Körper vom bekannten spezifischen Gewicht  $s$  in einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht  $s_1$  suspendirt. Man findet mit dem Aräometer das spezifische Gewicht des Gemenges  $\sigma$  und das Volum desselben  $W$ . Dann ist das absolute Gewicht des suspendirten Körpers

$$p = Ws \cdot \frac{\sigma - s_1}{s - s_1},$$

welche Formel natürlich nur genaue Werthe giebt, wenn die in dieselbe eingehenden Differenzen groß sind.

2. Es sey das spezifische Gewicht  $s$  und das absolute Gewicht  $p$  eines suspendirten Körpers zu bestimmen. Man theile die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile und verdünne den einen. Die Volumina der beiden Flüssigkeiten seyen  $W_1$ ,  $W_2$ , ihre spezifischen Gewichte nach dem Aräometer  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , ferner der spezifischen Gewichte der filtrirten Flüssigkeiten  $s_1$ ,  $s_2$ , so ergiebt sich:

$$s = \frac{W_1 s_2 (\sigma_1 - s_1) + W_2 s_1 (\sigma_2 - s_2)}{W_1 (\sigma_1 - s_1) - W_2 (\sigma_2 - s_2)}$$

und wenn  $s$  bestimmt ist, was bei grofsen Differenzen gut angeht, kann man  $p$  berechnen nach der Formel:

$$p = W_1 s \cdot \frac{\sigma_1 - s_1}{s - s_1}.$$

Hr. Dr. R. Maly, Privatdocent der Chemie an der Universität zu Graz, hat sich vorgenommen die Brauchbarkeit dieser Formeln practisch zu prüfen. Auf die Untersuchung der Blutkörperchen sind diese Methoden nicht anwendbar da man das Serum nicht verdünnen kann ohne einen Diffusionsstrom zwischen diesem und dem Blutkörperchen zu erzeugen.

## IX. Bemerkungen über den Raumsinn des Ohres; von Ernst Mach.

---

In einer ältern Arbeit<sup>1)</sup> glaube ich dargethan zu haben, dass die Klangfarbe eines Schalles von dessen Intensität und demnach mittelbar auch von der Entfernung der Schallquelle abhänge. Dies ist so zu verstehen. Abgesehen davon, dass unter Umständen physikalische Ursachen wirken, welche im gröfserer Entfernung von der Schallquelle den Obertönen des Klanges das Uebergewicht über den Grundton verschaffen, kommt noch eine physiologische Erscheinung ins Spiel. Wenn nämlich die Partialtöne eines Klanges auch alle in gleichem Verhältnis intensiver oder weniger intensiv werden, so überwiegen doch in der Empfindung bei Vermehrung der Intensität die tiefern, bei Verminderung derselben die höhern Partialtöne. Der verstärkte Klang erscheint bei übrigens gleicher Beschaffenheit voller, der geschwächte leerer.

Ich habe die Thatsache, welche, wie es scheint durch Beobachtungen von W. Weber<sup>2)</sup>, S. Ringer<sup>3)</sup>, Wyilde, Stricker<sup>4)</sup> und mir constatirt ist, auf einen empirischen Ausdruck gebracht. Mit Zugrundlegung des Weber-Fechner'schen Gesetzes finden wir für die Empfindungsintensität  $y$  eines Tones von der physikalischen Intensität  $x$ , welcher bei der Stärke  $b$  auf die Schwelle tritt:

$$y = a \cdot \log\left(\frac{x}{b}\right)$$

und für einen höheren Ton:

$$y_1 = a_1 \cdot \log\left(\frac{x}{b_1}\right).$$

1) Ueber einige der physiologischen Akustik angehörige Erscheinungen  
Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 50. Bd.

2) Pogg. Ann. Bd. 24, S. 174.

3) Pogg. Ann. 1863, Bd. 118, S. 636.

4) Pogg. Ann. 1864, Bd. 121, S. 335.

Diese beiden Gleichungen drücken unsere Thatsache aus, wenn  $b_1 < b$ ,  $a_1 < a$ . Dann überwiegen bei geringerer physikalischer Intensität in der Empfindung die höhern, bei grösserer Intensität die tiefen Töne.

In derselben Weise stelle ich schon seit zwei Jahren in meinen Vorlesungen den mehrmals von Dove<sup>1)</sup> besprochenen Helligkeitswechsel von Blau und Roth in der Dämmerung dar. Eine ähnliche Erklärung dieser Erscheinung findet sich nun auch in Wundt's eben vollendetem Lehrbuch der Physiologie S. 541. Nur macht Wundt keine Anwendung von dem Weber-Fechner'schen Gesetz. Seine beiden Curven Fig. 1 würden nach meiner Auffassung durch Fig. 2 zu ersetzen seyn. Man wird sich

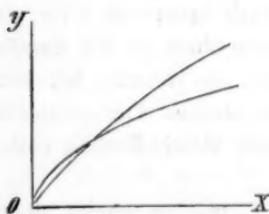


Fig. 1.



Fig. 2.

vielleicht so auch den Farbenwechsel kleiner Objecte bei der Entfernung derselben zu denken haben. Ueberhaupt ist die Erscheinung vermutlich bei allen Sinnesorganen anzutreffen, welche verschiedene Empfindungsqualitäten gleichzeitig aufzufassen vermögen.

Wenn die Klangfarbe von der Entfernung der Schallquelle abhängt, so wird man offenbar auch die Entfernung eines bekannten Schalles nach der Klangfarbe schätzen können, es wird also eine Art Luftperspective auch für das Ohr geben. Dieser Schluss bestätigt sich in der That und lässt sich durch hübsche Experimente beleuchten.

Wenn man den Ton einer Stimmgabel durch eine Nürnberg'sche Röhre beobachtet, welche den Grundton fast auslöscht, die Obertöne aber bestehen lässt, so glaubt

1) Pogg. Ann. Bd. 121, S. 161.

man die Gabel in grosser Entfernung zu hören. Noch auffallender ist dies an einer menschlichen Stimme wenn diese im Grundtone der Nörremberg'schen Röhre spricht. Man hört diese Stimme wie über die Gasse herüber. Denselben Effect erhält man, wenn man mittelst einer Luftpumpe die Luft in den äussern Gehörgängen comprimirt, dadurch die Trommelfelle spannt und für tiefere Töne schwingungsunfähig macht. Man meint dann die Stimme eines Nebenstehenden aus grosser Entfernung zu hören; sie erscheint der Bauchrednerstimme ganz ähnlich. Diese Urtheilstäuschungen sprechen offenbar für die aufgestellte Behauptung.

Auf die Schätzung der Lage der Schallquelle, über welche ich zahlreiche Beobachtungen gesammelt habe, komme ich später zu sprechen.

---

## X. Studien über die Gase; von Dr. H. W. Schroeder van der Kolk.

---

### §. I. Einleitung.

Sofern der Satz der mechanischen Wärmetheorie, dass der Zustand eines Körpers nur von zwei gegebenen Grössen abhängig sey, als statthaft betrachtet werden kann, lässt sich auch die Formel  $p v = k \tau$ , wo  $p$  den Druck,  $v$  das Volumen, und  $\tau$  die absolute Temperatur bezeichnet, als für alle Körper gültig betrachten.  $k$  ist dann im Allgemeinen eine veränderliche von Temperatur und Druck abhängige Größe; setzt man sie constant, so erhält man die Formel des Körpers, den man ein ideelles Gas genannt hat. Die wirklichen Gase nähern sich sehr diesem Zustande; die Veränderungen, welche Temperatur und Druck hier im Werthe von  $k$  hervorrufen, sind sehr gering. Für einige Gase, namentlich für Wasserstoff, Luft, Kohlensäure und Stickstoff erlauben die Regnault'schen Bestimmungen, die

Veränderungen von  $k$  näher zu bestimmen. Aus dessen Versuchen hinsichtlich des Mariotte'schen Gesetzes habe ich für diese Gase die Formel berechnet, welche den Zusammenhang zwischen  $k$  und  $p$  bei der mittleren Temperatur von  $4^{\circ}$  angibt, wie ich in einer früher erschienenen Abhandlung mittheilte<sup>1)</sup>. Aus den Ausdehnungscoëfficienten zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  bei verschiedenem Druck ließ sich die nämliche Formel für  $100^{\circ}$  berechnen. Es ergab sich, dass sich  $k$  bei Wasserstoff, wenigstens zwischen den Gränzen der Genauigkeit der Regnault'schen Versuche, mit der Temperatur nicht ändert, während bei den übrigen Gasen  $k$  eine Function beider Veränderlichen ist. Andere Bestimmungen von Regnault erlaubten die Genauigkeit der so erhaltenen Formel zu prüfen.

Wenn man den Satz, dass der Zustand eines Körpers mittelst zweier Größen, und also mittelst der Veränderungen von  $k$  bestimmt wird, vergleicht mit dem von Regnault erhaltenen Resultat, dass die specifische Wärme des Wasserstoffs und der Luft sich fast nicht, und die der Kohlensäure, wo  $k$  eine viel stärkere Aenderung erleidet, sich merklich mit der Temperatur verändert, so liegt es auf der Hand zu untersuchen, ob vielleicht diese Veränderungen der specifischen Wärme mit den Veränderungen von  $k$  in Zusammenhang stehen.

Diese Untersuchung hängt mit einer genauen Bestimmung des mechanischen Wärme-Aequivalents zusammen. Deswegen wiederholte ich die Berechnung der Versuche über die Geschwindigkeit des Schalles von Moll und van Beek zur genaueren Bestimmung des Coëfficienten  $\frac{c_1}{c}$ .<sup>2)</sup> Die gewöhnliche Formel zur Berechnung der Constante  $J$ <sup>3)</sup> oder des mechanischen Wärme-Aequivalentes

1) Pogg. Ann. Bd. 116 S. 429.

2) Ich habe mich in dieser Abhandlung an den Vorschlag von Clausius gehalten, um die specifische Wärme bei constantem Volumen mit dem Buchstaben  $c$  und bei constantem Druck mit  $c_1$  anzudeuten. Clausius Abh. Mech. Wärmetheorie S. 291.

3) Ich habe mich hier an die englische Schreibweise gehalten, da der Buchstaben  $A$  in einer anderen Bedeutung weiter unten vorkommt.

ist dann  $(c_1 - c)J = \frac{p^\alpha}{b}$ , wo  $\alpha$  den Ausdehnungscoefficienten des Gases für  $1^{\circ}$ ,  $b$  die Dichtigkeit und  $p$  den Druck angiebt. Diese Formel war aber in diesem Falle nicht anzuwenden. Erstens ist bei der Formel ein ideelles Gas vorausgesetzt, während die Versuche sich auf Luft beziehen. Die Veränderungen, welche Druck und Temperatur im Werthe von  $k$  hervorrufen, d. h. die Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay Lussac'schen Gesetze müssen also in Rechnung gezogen werden. Zweitens war die Formel nicht anwendbar, da das erste Glied die Differenz der specifischen Wärme angiebt, das zweite die gethane Arbeit, und da diese beiden Größen einander nur in dem Falle gleich sind, daß die Mayer'sche Annahme gültig ist, d. h. daß das Gas keine innere Arbeit verrichtet, was bei der Luft keineswegs der Fall ist. Die Formel

$$c_1 - c = \frac{\tau}{J \left( \frac{d\tau}{dp} \right) \left( \frac{d\tau}{dv} \right)} \quad 1)$$

ist dagegen ganz allgemein gültig und also anwendbar. Für diesen Fall wurden die Differentialquotienten  $\frac{d\tau}{dp}$  und  $\frac{d\tau}{dv}$  in Function von  $\frac{dk}{dp}$  und  $\frac{dk}{d\tau}$  umgeändert, wodurch man die Formel erhält:

$$c_1 - c = \frac{\left( k + \tau \frac{dk}{d\tau} \right)^2}{J \left( k - p \frac{dk}{dp} \right)}.$$

Für die atmosphärische Luft ist  $c_1$  bekannt aus den Regnault'schen Versuchen,  $\frac{c_1}{c}$  aus der Schallgeschwindigkeit,  $k$  und  $\frac{dk}{dp}$  aus den früher erhaltenen Formeln. Die Bestimmung von  $\frac{dk}{d\tau}$  hatte dagegen einige Schwierigkeit. Man kennt zwar die Werthe von  $k$  bei  $4^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ , allein die Voraussetzung,  $k$  verändere sich regelmässig mit der Temperatur, ist schon deswegen unstatthaft, als alle Gase bei

1) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie S. 177.

niederem Druck und hoher Temperatur sich den ideellen Gasen nähern, was in diesem Falle unmöglich wäre. Die abweichenden Resultate bei der Berechnung zeigten aber das Unzugängliche dieser Annahme.

So kam dann die ganze Berechnung auf die genaue Ermittlung von  $\frac{dk}{dt}$  bei verschiedenen Temperaturen zurück. Wäre nun  $k$  bei drei verschiedenen Temperaturen bekannt, so würde  $\frac{dk}{dt}$  mittelst einer Interpolations-Formel mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen seyn, allein die directen Regnault'schen Bestimmungen ergeben nur zwei Werthe von  $k$ , bei  $4^{\circ}$  und bei  $100^{\circ}$ . Man müßte also auf indirectem Wege einen dritten Werth von  $k$  bestimmen, welche Berechnung in §. III mitgetheilt ist. Mittelst dieses Werthes war nun  $J$  oder das mechanische Wärme-Aequivalent leicht zu bestimmen, und jetzt ließ sich auch dieselbe Formel umgekehrt zur Bestimmung der Differenz der beiden specifischen Wärm'en für andere Gase bei verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur anwenden.

Da nun die gethanen äußere Arbeit der Gase bei der Ausdehnung, zufolge der Erwärmung unter constantem Drucke bekannt war, so ließ sich auch die innere Arbeit bei der Ausdehnung bestimmen; mit anderen Worten ließ sich bestimmen, wie viel mehr Energie in einer bestimmten Menge eines Gases von constanter Temperatur bei großem Volumen angehäuft ist, als bei kleinerem.

Diese verschiedenen Gegenstände sind in den folgenden Paragraphen näher besprochen.

#### §. II. Ueber die Bestimmung von $k$ .

Die früher erhaltenen Resultate mögen hier, soweit sie in dem Folgenden ihre Anwendung finden, kurz wiederholt werden.

Der Ausdehnungscoefficient unter constantem Druck verändert sich bei allen Gasen mit dem Druck, ausgenommen beim Wasserstoff, denn hier fand Regnault beim Barometerstand  $h$

$$\begin{array}{ll} h = 0,760 & 0,36613 \\ h = 2,545 & 0,36616 \end{array}$$

also Werthe, die als gleich zu betrachten sind.

Der Wasserstoff steht in dieser Hinsicht einzig da. Hat man also verschiedene Volume Wasserstoff, welche man unter verschiedenem, jedoch constantem Druck sich ausdehnen lässt, so wird das Verhältniss der Volume bei  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  in jedem Falle das nämliche seyn.

Bei einem ideellen Gase, d. i. wo  $k$  constant ist, findet dasselbe statt, denn aus den Formeln

$$\begin{aligned} p v &= k r \\ p v_1 &= k r_1 \end{aligned}$$

wo  $p$  der Druck in Kilogrammen per Quadratmeter ist, folgt durch Division

$$\frac{v}{v_1} = \frac{r}{r_1}.$$

Das Verhältniss der Volume ist also bei einem ideellen Gase dem bei Wasserstoff gleich.

Wie bei einem ideellen Gase ist also bei Wasserstoff  $k$  als von der Temperatur unabhängig zu betrachten; zwar verändert  $k$  sich bei Wasserstoff mit dem Druck, aber dies ist in diesem Falle, wo der Druck constant ist, ohne Einfluss. Zur Messung der Temperaturen denken wir uns ein mit Wasserstoff gefülltes Thermometer, worin das Gas sich unter constantem Druck ausdehnt, welches erst in kochendes Wasser und dann in schmelzenden Schnee getaucht und zwischen diesen Punkten in 100 gleiche Theile getheilt worden ist. Jeder Theil wird einen Grad der im Folgenden bei der Berechnung zu Grunde gelegten Temperaturscale vorstellen.

Man sieht leicht ein, dass die Angaben dieses Thermometers einem mit ideellem Gase gefüllten ganz gleich seyn werden.

Nimmt man den Ausdehnungscoefficienten = 0,3661, so erhält man für den absoluten Nullpunkt —  $273^{\circ},15$ .

Zur Berechnung von  $k$  unter verschiedenem Drucke fand man bei Wasserstoff

$$k_i = [1 + A(h - 1) + B(h - 1)^2]K$$

wo       $A = 0,00038969$   
 $B = 0,000039831$   
 $K = 422,337$

Volum von 1 Kil. bei  $0^\circ$  und  $0,760$  Druck zu Paris  
 $= 11,16346$  Cubikmeter.

Sofern  $k$ , den Regnault'schen Resultaten zufolge, als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann, ist diese Formel für alle Temperaturen gültig.

Bei Luft ergab sich bei  $4^\circ$  die Formel

$$k_A^4 = [1 - A(h - 1) + B(h - 1)^2]K$$

$A = 0,00124351$   
 $B = 0,0000229842$   
 $K = 29,2443^1)$

Volum von 1 Kil. bei  $0^\circ$  und  $0,760$  Druck  $= 0,773283$  Cubikmeter. Bei  $100^\circ$  ergab sich die Formel:

$$k_A^{100} = [1,00062 - 0,000111(h - 1)]K.$$

Bei Kohlensäure fand man bei  $3^\circ$

$$k_A^3 = [1 - A(h - 1) - B(h - 1)^2]K$$

$A = 0,008567$   
 $B = 0,000111$   
 $K = 19,0949$

Volum von 1 Kil. bei  $0^\circ$  und  $0,760$  Druck  $= 0,505711$  Cubikmeter. Bei  $100^\circ$  dagegen

$$k_A^{100} = [1 - A(h - 1) - B(h - 1)^2] 1,00391 K$$

$A = 0,002465$   
 $B = 0,000275$

$h$  bedeutet immer den Barometerstand in Metern, und da  $p$  den Druck in Kilogrammen angibt, so hat man auch immer

$$p = 13595 h$$

Bekanntlich hat Péclet die Meinung geäußert, die Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze könnten

- 1) Dieser Werth, so wie der bei der Kohlensäure, ist von dem früher angegebenen etwas verschieden, wie im folgenden Paragraphen näher gedeutet wird.

ten von der Adhäsion der Gase zu den Glaswänden herühren. Dass eine solche Adhäsion stattfindet, ist unzweifelhaft; es fragt sich aber nur, ob diese auf die erhaltenen Formeln von merkbarem Einfluss sey. Erstens ist die Annahme, die Abweichungen rührten nur von der Adhäsion her, überaus unwahrscheinlich, da bei Dämpfen in der Nähe der Condensationspunkte unbedingt Abweichungen stattfinden, und zwischen Gasen und Dämpfen nur ein quantitativer und kein qualitativer Unterschied angenommen werden kann. Dass die Fehler aber so gut wie unmerklich sind, geht aus den Wägungsversuchen von Regnault hervor. Bestimmt man das Gewicht des bei einer bestimmten Temperatur in einen Ballon enthaltenen Gases bei zwei verschiedenen Druckhöhen, so lässt sich mittelst der erhaltenen Interpolationsformeln der zweite Werth aus dem ersten berechnen. Die verdichtete Gasschicht ist nur bei der Wägung von Einfluss, bei der Messung der Druckhöhen aber nicht, da diese stets dem Druck der nicht verdichten Gasmasse entspricht. Nun fand Regnault für das Gewicht eines bestimmten Volumens Kohlensäure bei  $100^{\circ},01$  und  $755^{\text{mm}},65$  Druck, 14,190 Grammen und bei der nämlichen Temperatur unter  $338,39^{\text{mm}}$ , das Gewicht 6,3587 Grammen. Berechnet man aber diesen Werth aus der ersten Bestimmung mittelst der erhaltenen Interpolationsformeln, welche nur aus Druckhöhen hergeleitet sind, so findet man 6,3585 Gramme, was dem direct gefundenen Werthe fast völlig gleich ist<sup>1)</sup>.

Unter niederm Druck geben die Wägungen bei  $0^{\circ}$  eine kleine Differenz, die aber nur  $\frac{1}{300}$  der zu bestimmenden Grösse beträgt; dies kann aber auch davon herrühren, dass die aus höheren Drucken hergeleitete Interpolationsformel für einen niederen Druck von 0,2 Meter ein wenig abweicht.

Dass der Einfluss dieser Adhäsion auf die erhaltenen Formeln unmerklich ist, folgt auch aus der im vierten Paragraphen mitgetheilten Prüfung des Gesetzes der Volumina.

1) Pogg. Ann. Bd. 116. S. 444.

§. III. Bestimmung von  $\frac{dk}{dt}$ .

Wie gesagt liefern uns die Regnault'schen Bestimmungen des Mariotte'schen Gesetzes und der Ausdehnungscoefficienten die Werthe von  $k$  nur für die zwei Temperaturen  $4^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ . Regnault hat aber Gasthermometer, welche mit verschiedenen Gasen gefüllt waren, mit einander verglichen, und gefunden, dass zwei mit Luft und Wasserstoff gefüllte Thermometer einander gleich ließen, wenn in beiden erst die festen Punkte für  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  bestimmt wurden. Die Temperaturen wurden aus der Druckzunahme bei constantem Volumen bestimmt. Diese Untersuchung dehnte er aus zwischen  $-87^{\circ}$  und  $300^{\circ}$ , zwischen welchen Gränzen die Thermometer einander gleich ließen. Bei der niedrigsten Temperatur war die Differenz nur  $0,2^{\circ}$ <sup>1)</sup> und bei dieser Berechnung ganz zu vernachlässigen. Denkt man sich jetzt drei Bestimmungen von Luft und Wasserstoff bei  $0$ ,  $100$  und  $n$  Grad, so wird der Zustand dieser Gase in diesen drei Fällen, angegeben durch die Formel

Luft	Wasserstoff
$p_1 v = k_1 273$	$p_1 v = k_1 273$
$p_2 v = k_2 373$	$p_{II} v = k_{II} 373$
$p_3 v = k_3 (273 + n)$	$p_{III} v = k_{III} (273 + n)$

und da bei Regnault die Temperaturen den Druckhöhen proportional betrachtet wurden, ist der eigentliche Ausdruck seines Resultates

$$\begin{aligned}
 p_3 - p_1 : p_2 - p_1 &= p_{III} - p_1 : p_{II} - p_1 \text{ oder} \\
 k_3(273 + n) - 273k_1 : 373k_2 - 273k_1 & \\
 &= k_{III}(273 + n) - 273k_1 : 373k_{II} - 273k_1
 \end{aligned}$$

Da nun beim Wasserstoff  $k$  als von der Temperatur unabhängig betrachten werden kann, so lassen sich  $k_1$ ,  $k_{II}$  und  $k_{III}$  mittelst der im vorigen Abschnitte gegebenen Formel für Wasserstoff berechnen, indem der Druck in jedem Falle hinreichend genau aus den Temperaturen berechnet werden kann, was hier genügt, da der Druck nur implicite im Werthe von  $k$  vorkommt. Für Luft lassen sich  $k_1$  und  $k_2$

1) *Daguin, traité de physique, T. I, p. 833.*

mittelst der früher gefundenen Formeln berechnen, und es bleibt also nur  $k_3$  zu bestimmen übrig.

Auf diese Art findet man z. B. den Werth von  $k$  für  $50^\circ$  und 1 Meter Druck.

Temp.	Druck	Wasserstoff	Luft
$t = 4^\circ$	$h_1 = \frac{277}{323} = 0,858$	$k_1 = 0,999945$	$k_1 = 1,000177$
$t = 100^\circ$	$h_2 = \frac{373}{323} = 1,155$	$k_{II} = 1,000069$	$k_2 = 1,000601$
$t = 50^\circ$	$h_3 = 1$	$k_{III} = 1,000000$	

Hier ist  $273^\circ$  statt  $273,15$  genommen, was hinreichend genau ist.

Man hat nun die Proportion:

$$323 k_3 - 277 \times 1,000177 : 373 \times 1,000069 - 277 \times 1,000177 \\ = 323 - 277 \times 0,999945 : 373 \times 1,000069 - 277 \times 0,999945$$

woraus folgt:  $k_3 = 1,000403 K$ .

Eigentlich sollten die obenstehenden Werthe von  $k$  noch mit  $K$ , welches für jedes Gas constant ist, multiplicirt werden. Da es sich hier aber nur um die Veränderungen von  $k$  handelt, so habe ich es hier weggelassen; überhaupt verschwindet  $K$  von selbst aus der Proportion.

Zur Berechnung der empirischen Formel habe ich die Werthe für  $-87^\circ$  berechnet. Für die Druckhöhe 2 Meter hat man dann:

Absolute					
Temp.	Temp.	Druck	Wasserstoff	Luft	
$-87^\circ$	186	2	$k_1 = 1,000429$		
4	277	$\frac{277}{156} = 2,980$	$k_{II} = 1,000928$	$k_2 = 0,997627$	
100	373	$\frac{373}{156} = 3,990$	$k_{III} = 1,001417$	$k_3 = 1,000286$	

und die Proportion:

$$373 k_3 - 277 k_2 : 277 k_2 - 186 k_1 \\ = 373 k_{III} - 277 k_{II} : 277 k_{II} - 186 k_1$$

woraus  $k_1$  berechnet werden kann.

Wiewohl aus den Regnault'schen Beobachtungen hervorgeht, dass  $k$  bei Wasserstoff sich zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  mit der Temperatur nicht verändert, so ist dies selbstverständlich nur als innerhalb der Genauigkeit dieser Versuche als bewiesen zu betrachten. Dass  $k$  absolut unabhängig von  $t$  sey, ist nicht sehr wahrscheinlich, da Wasserstoff sich dann bei keiner Temperatur, wie die andern Gase, dem ideellen nähern würde; es fragt sich also, ob

ein solcher Einflus zwischen so weiten Gränzen als — 87° und 100° noch unmerklich sey. Ist aber  $k_I$  zu gross, so muss der Continuität zufolge  $k_{II}$  bei 100° zu klein seyn, da  $k_{II}$  als richtig zu betrachten ist, und umgekehrt; die beiden letzten Glieder obenstehender Proportion werden also zugleich entweder gröfser oder kleiner, und da 4° nahezu zwischen — 87° und 100° in der Mitte liegt und die Veränderungen jedenfalls sehr gering sind, so wird das Verhältnis sich wohl nicht merklich ändern.

Es ergeben sich also die folgenden Resultate:

Tabelle des Werthes von  $k$  bei Luft.

Temp.	Druck		
	0,76	1	2 Meter
— 87°	0,99862	0,99749	0,99300
4	1,00030	1,00000	0,99878
50	1,00055	1,00040	0,99986
100	1,00064	1,00062	1,00051

Die Differenzen steigen hier regelmäsig mit dem Druck und sinkender Temperatur.

Aus den Werthen bei — 87°, 4° und 100° wurden nun drei Interpolationsformeln berechnet für die drei Druckhöhen; es ergaben sich

$$\text{bei } 0,76^m \quad k = \left\{ 1,00112 - \frac{0,11097}{131,4+t} \right\} K$$

$$\text{bei } 1^m \quad k = \left\{ 1,00158 - \frac{0,23366}{144,17+t} \right\} K$$

$$\text{bei } 2^m \quad k = \left\{ 1,00348 - \frac{0,77662}{161,07+t} \right\} K$$

$t$  ist hier die Temperatur nach Celsius.

Zur Controle wurde hiermit der Werth von  $k$  für 50° berechnet. Es ergab sich:

Druck	Aus der Formel	Bei directer Ber.	Differenz
0 <sup>m</sup> ,76	1,00051	1,00055	4
1	1,00038	1,00040	2
2	0,99980	0,99986	6

Die Formeln sind also zwischen obengenannten Temperaturgränzen als hinreichend genau zu betrachten.

Mittelst Differentiation dieser Formel ergeben sich die Werthe von  $\frac{dk}{dt}$ . Bei  $0^{\circ},76$  Druck hat man z. B.

$$\frac{dk}{dt} = \frac{0,11097 K}{(131,4+t)^2} \text{ und also bei } 4^{\circ} C. \frac{dk}{dt} = 0,0000060526 K.$$

Bei  $200^{\circ}$  erhielt man etwas abweichende Resultate, vielleicht weil die Formel des Wasserstoffs bei dieser Temperatur zu ungenau wird.

Für Kohlensäure wurde dieser Werth auf die nämliche Weise berechnet. Regnault fand zwei Thermometer, mit Luft und Kohlensäure gefüllt, fast gleichlaufend bis ungefähr  $300^{\circ}$ , und das Nämliche lässt sich also zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  annehmen. Da nun für die Luft die Werthe von  $k$  bei  $50^{\circ}$  aus dem Vorigen bekannt waren, so konnte  $k$  für Kohlensäure auch für diese Temperatur berechnet werden. Bei  $-87^{\circ}$  wurde dieser Werth nicht berechnet, da man hier in die Nähe des Condensationspunktes kommt.

Man fand also auf die nämliche Weise wie oben folgende Werthe für  $k$  bei Kohlensäure:

Temp.	Druck		
	0,76 :	1	2
3°	1,002050	1,000000	0,991322
50	1,003736	1,002509	0,997424
100	1,004488	1,003910	1,001157

Auch hier steigen die Differenzen regelmässig mit dem Druck und sinkender Temperatur. Obenstehende Werthe von  $k$  müssen hier wieder mit dem constanten Factor  $K = 19,0949$  multiplizirt werden.

Hieraus wurden die drei folgenden Interpolationsformeln abgeleitet:

$$\text{Druck } 0^{\circ},76 \quad k = \left\{ 1,006248 - \frac{0,29401}{67,03+t} \right\} K$$

$$\text{Druck } 1 \quad k = \left\{ 1,008229 - \frac{0,88188}{104,16+t} \right\} K$$

$$\text{Druck } 2 \quad k = \left\{ 1,014466 - \frac{3,0382}{128,27+t} \right\} K$$

Mittelst Differentiation ergibt sich hieraus z. B. bei  $0^{\circ},76$

$$\frac{dk}{dt} = \frac{0,29401}{(67,03+t)^2},$$

woraus folgt:

$$\text{bei } 3^\circ \quad \frac{dk}{dt} = 0,000059951 K$$

$$\text{bei } 100^\circ \quad \frac{dk}{dt} = 0,000010538 K$$

Beim Stickstoff ist die Zahl der Regnault'schen Beobachtungen zu gering zur Berechnung dieser Formel. Aus den beobachteten Ausdehnungscoefficienten folgt, dass  $k$  hier mit der Temperatur steigt; wie aber  $k$  sich bei  $100^\circ$  mit dem Druck ändere, ist aus Mangel an Bestimmungen dieses Coefficienten bei verschiedenem Druck nicht zu bestimmen.

Die gefundenen Formeln für Luft und Kohlensäure zeigen nun aber, dass die Werthe von  $K$  für diese Gase eine kleine Correction erfahren müssen. Früher<sup>1)</sup> war gefunden für Luft 29,2440 und für Kohlensäure 19,0927; hierbei war aber angenommen,  $k$  verändere sich zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  regelmässig mit der Temperatur. Dies ist aber unzulässig; die neuen Formeln ergeben:

$$\text{bei Luft} \quad K = 29,2443 \quad \lg = 1,466041$$

$$\text{bei Kohlensäure} \quad K = 19,0949 \quad \lg = 1,280917$$

welche Werthe allen Berechnungen in dieser Abhandlung zu Grunde gelegt sind.

#### §. IV. Ueber den Zusammenhang zwischen Atomgewichten und Volumen.

Bekanntlich hat Gay-Lussac gefunden, dass die Volume von Gasen, welche sich mit einander verbinden, zu einander in einfachem Verhältnisse stehen, woraus folgt, dass das nämliche zwischen den Atomgewichten und Dichtigkeiten stattfindet. Vergleicht man jedoch die von Regnault bei  $0^\circ$  und 0,76 Meter Druck bestimmten Dichtigkeiten, so ergiebt sich dies Verhältniss nur annähernd richtig.

1) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 447.

	Dichtigkeit	Atom. Gew.	Dichtigkeit	Product
H	0,06926	1	1	0,06926
O	1,10563	8	16	0,06910
N	0,97137	14	14	0,06938
CO <sub>2</sub>	1,52901	22	22	0,06950

Die Differenzen der Werthe in der letzten Spalte sind hier offenbar zu gross, um Beobachtungsfehlern zugeschrieben zu werden, und man betrachtet sie deshalb als aus den Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze hervorgehend. Regnault fand bei Kohlensäure die Abweichung bei 0° und geringem Druck viel kleiner und bei 100° sogar vollkommen verschwindend. Dieses letzte Resultat geht jedoch nur aus einem Rechnungsfehler hervor<sup>1)</sup>.

Die gefundenen Interpolationsformeln erlauben eine viel genauere Prüfung. Diese ergeben die von Temperatur und Druck im Werthe von  $k$  hervorgebrachten Veränderungen für die Formel:

$$pv = k \tau$$

Da man die Gase für diesen Fall immer bei gleichem Druck und Temperatur vergleicht, so sind  $p$  und  $\tau$  stets gleich, und  $v$  ist also mit  $k$  proportional. Es ist also hinreichend, die Werthe von  $k$  für die verschiedenen Gase bei gleichem Druck und Temperatur zu vergleichen. Dies war aber nur für die Gase H, N und CO<sub>2</sub> möglich.

Bei 4° und 0,76<sup>m</sup> Druck findet man für  $k$

$$O \quad 422,337$$

$$N \quad 30,1094 \times 14 = 421,531$$

$$CO_2 \quad 19,1340 \times 22 = 420,948$$

Bei 4° und 0,5<sup>m</sup> Druck

$$H \quad 422,257$$

$$N \quad 30,1220 \times 14 = 421,708$$

$$CO_2 \quad 19,1761 \times 22 = 421,874$$

Bei 100° und 0,76<sup>m</sup> Druck

$$H \quad 422,337$$

$$N \quad 30,1386 \times 14 = 421,940$$

$$CO_2 \quad 19,1806 \times 22 = 421,972$$

1) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 444.

Bei  $100^{\circ}$  und geringerem Druck konnte die Berechnung nur bei Kohlensäure stattfinden, da bei Stickstoff der Werth von  $k$  bei  $100^{\circ}$  nur für  $0,76^{\text{m}}$  Druck bekannt ist.

Bei  $0,5^{\text{m}}$  findet man:

$$\begin{array}{rcl} \text{H} & & 422,257 \\ \text{CO}_3 & 19,1918 \times 22 = & 422,221 \end{array}$$

Ich glaube, dass sich hieraus mit voller Sicherheit schließen lässt, dass das Gesetz der Volume von Gay-Lussac genau gültig ist, und dass sich also aus den Atomgewichten das Verhältnis der Dichtigkeiten für den Gränzzustand der Gase genau ableiten lässt. Freilich wurde dies im Allgemeinen nicht bezweifelt; soll aber ein physikalischer Satz als völlig genau betrachtet werden, und also zum Ausgangspunkt einer Theorie anwendbar seyn, so ist eine neue Bestätigung nie überflüssig.

Ausdrücklich muss hier aber bemerkt werden, dass die erhaltenen Formeln die Werthe von  $k$  nur innerhalb der bei der Berechnung angewandten Beobachtungsdata genau ergeben. Berechnet man obenstehende Werthe für einen sehr geringen Druck, z. B. 0,2 Meter oder für  $200^{\circ}$ , so ergeben sich wieder grössere Differenzen und sogar bisweilen in entgegengesetztem Sinne. So würden auch für Luft die Werthe von  $k$  bei  $200^{\circ}$  und verschiedenem Druck einander fast gleich seyn; die Formeln des vorhergehenden Paragraphen ergeben dann aber viel grössere Differenzen als bei  $100^{\circ}$ . Dies widerspricht jedoch weder der Theorie noch den erhaltenen Formeln. Diese ergeben im Allgemeinen gar nicht das wahre Gesetz der Veränderungen von  $k$ ; die wahre Formel ist ohne Zweifel viel zusammengesetzter. Innerhalb der Gränzen von Druck und Temperatur, für welche sie berechnet sind, sind die empirischen Formeln jedoch hinreichend genau, d. h. die vorkommenden Abweichungen sind nicht grösser als die Beobachtungsfehler. Innerhalb dieser Gränzen, lassen sie sich mit Zuversicht zur Prüfung einer Theorie anwenden.

Wünschte man also die Formel mit einer grössern Genauigkeit und in einer grösseren Amplitude für diese Gase

zu berechnen, so könnte man sie der Bedingung, beim Druck = 0 und sehr hoher Temperatur die theoretische Dichtigkeit zu ergeben, unterwerfen. Diese Berechnung würde hier jedoch fast nutzlos seyn, und keine viel gröfsere Genauigkeit gewähren, nicht deshalb, weil die Regnault'schen Bestimmungen nicht hinreichend genau wären, sondern weil die Berechnung dieser Versuche viel zu wünschen übrig lässt. Bekanntlich sind die Formeln von Regnault nur aus einzelnen Beobachtungen hergeleitet, statt sie nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung allen zuverlässigen Beobachtungen anzuschliessen.

#### §. V. Berechnung des mechanischen Wärme-Aquivalents.

Dieser Werth wurde berechnet aus der bekannten allgemein gültigen Formel<sup>1)</sup>

$$c_1 - c = \frac{\tau}{J \left( \frac{d\tau}{dp} \right) \left( \frac{d\tau}{dv} \right)}.$$

Die Formel  $p v = k \tau$  gibt nun

$$v dp = k d\tau + \tau \frac{dk}{dp} dp + \tau \frac{dk}{d\tau} d\tau,$$

woraus folgt:

$$\frac{d\tau}{dp} = \frac{v - \tau \frac{dk}{dp}}{k + \tau \frac{dk}{d\tau}},$$

und weiter

$$p dv = k d\tau + \tau dk,$$

folglich

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{1}{p} \left( k + \tau \frac{dk}{d\tau} \right).$$

Mittelst Substitution beider Werthe wird die Formel

$$c_1 - c = \frac{\left( k + \tau \frac{dk}{d\tau} \right)^2}{J \left( k - p \frac{dk}{dp} \right)}$$

$J$  ist hier zu berechnen, da alles übrige bekannt ist.

1) Zeuner, Grundzüge der Wärmetheorie S. 177; W. Thomson, Phil. Mag. Ser. IV, T. 4, p. 168.

1) Für die Geschwindigkeit des Schalls war in der vorigen Abhandlung gefunden 332,77 Meter, woraus sich ergiebt  $\frac{c_1}{c} = 1,4128$ . Indess muß dieser Werth noch eine kleine Correction erfahren, da die Luft Wasserdampf enthält, und bei der Ableitung angenommen worden ist, die Werthe von  $\frac{c_1}{c}$  seyen bei Luft und Wasserdampf einander gleich. Dem ist aber nicht so. Masson fand für die Schallgeschwindigkeit im Wasserstoff 401<sup>m</sup> gegen 333 in Luft, und aus der Formel für die Schallgeschwindigkeit folgt also, wenn man die Dichtigkeit des Wasserdampfes  $= \frac{1}{5}$  setzt und  $\gamma'$  und  $\gamma$  die Werthe von  $\frac{c_1}{c}$  bei Wasserdampf und Luft genannt werden,

$$401^2 : 333^2 = \frac{8}{5} \gamma' : \gamma,$$

woraus

$$\gamma' = 0,9063 \gamma.$$

Die in der Luft vorhandene Wassermenge war bei den Versuchen  $\frac{9}{744} \times \frac{5}{8} = \frac{1}{144}$  der Luft.

Deshalb

$$148\gamma + 0,9063\gamma = 1,4128 \times 149$$

$$\gamma = 1,4137 \pm 0,0008$$

für trockene Luft bei 0° und 0,76<sup>m</sup> Druck.

Betrachtet man den Werth der Schallgeschwindigkeit als auf  $\frac{1}{1000}$  sicher, so findet man die entsprechenden Gränzen von  $\gamma = 1,4113$  und  $1,4161$ .

Aus dem Folgenden erhellt, daß dieser Werth von  $\gamma$ , der eigentlich für 0° berechnet ist, ohne Fehler als für 4° gültig betrachtet werden kann, für welche Temperatur obenstehende Formel berechnet ist.

2) Für die specifische Wärme bei Luft fand Regnault

zwischen — 30° und + 10° 0,23771

0 " 100 0,23741

0 " 200 0,23751

Bei der Berechnung wurde genommen  $c_1 = 0,2375$ , woraus dann folgt

$$c' - c = 0,06947.$$

3) Aus der im §. 3 gefundenen Formel folgt:

$$\frac{dk}{dt} = \frac{dk}{p \tau} = 0,0000060526 K$$

4) Weiter ist  $\tau = 277,15$ ,  $p = 0,76 \times 13595,93 =$  dem Druck in Kilgrm. per Quadratmeter.

5) Aus der Formel für Luft bei  $4^\circ$  findet man

$$k = 1,0002995 \times 29,2443$$

und ferner, da  $p = 13595h$  ist, ( $h$  = dem Barometerstand)

$$\frac{dk}{dp} = \frac{dk}{13595 dh} = -0,00000269 K.$$

Mittelst Substitution dieser Werthe giebt die Formel:  
 $J = 422,10 \pm 0,57$ ,

wenn man nur den wahrscheinlichen Fehler der Schallgeschwindigkeit berücksichtigt

$$\log J = 2,62542.$$

Betrachtet man diese Geschwindigkeit wieder auf  $\frac{1}{1000}$  sicher, so muss der Werth von  $J$  zwischen 423,82 und 420,38 liegen. Alle übrigen bei der Berechnung angewandten Größen können unmöglich einen grössern Fehler hervorrufen; der grösste Fehler könnte noch aus dem Werthe von  $c_1$  hervorgehen, wiewohl dieser jedenfalls verringert in den Werth von  $c_1 - c$  übergeht.

Die Berechnung ist hier ausführlich mitgetheilt worden, um desto leichter die Correctionen bestimmen zu können, welche  $J$  bei einer verbesserten Bestimmung der Reductionselemente erhalten würde. Die Angabe der Gränzen, innerhalb welcher der Werth von  $J$  als ziemlich sicher betrachtet werden kann, geschah erstens um den Grad der Zuverlässigkeit, welcher dieser Bestimmung zukommt, beurtheilen zu können, und zweitens, weil es zu viel schärferen Resultaten führt, wenn bei andern Bestimmungen, wie die von Clausius und Joule angegebenen, ebenso verfahren wird, da  $J$  dann jedenfalls zwischen den Gränzen der verschiedenen Bestimmungen liegen muss. Bemerkenswerth ist, dass die beiden Bestimmungen, die von Joule = 423,55 und die von Clausius = 421, innerhalb dieser Gränzen fallen, und der gefundene Werth fast genau die

Mitte zwischen beiden hält. Deswegen habe ich mich bei der weiteren Berechnung an diesen Werth gehalten und ihn nicht mit anderen Resultaten combinirt, deren Grad von Zuverlässigkeit ich nicht so gut beurtheilen konnte.

#### §. VI. Ueber die Differenz der specifischen Wärmen.

Die nämliche Formel, welche, wenn  $\frac{c_1}{c}$  bekannt ist, den Werth des mechanischen Wärme-Aequivalentes angibt, kann auch umgekehrt dazu dienen,  $c_1 - c$  für verschiedene Gase unter verschiedenem Druck und bei verschiedener Temperatur zu berechnen.  $c_1 - c$  ist dann die Unbekannte in der Formel

$$c_1 - c = \frac{\left( k + \tau \frac{dk}{dt} \right)^2}{J \left( k - p \frac{dk}{dp} \right)};$$

die Bestimmung von  $\frac{dk}{dt}$  oder  $\frac{dk}{d\tau}$  und  $\frac{dk}{dp}$  geschieht mittelst der früher gefundenen Formeln.

#### Wasserstoff.

Bei Wasserstoff ist  $k$  wie gesagt von der Temperatur unabhängig und deswegen  $\frac{dk}{dt} = 0$ . Die Formel wird also:

$$c_1 - c = \frac{k}{J \left( 1 - \frac{p}{k} \frac{dk}{dp} \right)},$$

$\frac{dk}{dp}$  bestimmt sich aus der in §. II angegebenen Formel.

Man hat  $\frac{dk}{dp} = \frac{dk}{13595 dh} = \left\{ A + 2B(h-1) \right\} \frac{K}{13595}$ , wo  $A$ ,  $B$  und  $K$  die dort angegebenen Werthe haben. Es ergiebt sich:

$c_1 - c$	$0,76^m$	$1$	$2$
	1,00075	1,00093	1,00183.

Diese Differenz nimmt also mit dem Drucke zu, und muss dagegen innerhalb der Gränzen der Genauigkeit der Regnault'schen Versuchen als von der Temperatur unabhän-

gig betrachtet werden. Hieraus folgt, dass  $c_1$  oder  $c$  oder beide mit dem Druck sich ändern.

### Luft.

Bei Luft lässt sich  $c_1 - c$  bei verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur berechnen. Hinsichtlich der Veränderung von  $k$  mit dem Druck, hat man hier erstens für  $4^\circ$  und  $100^\circ$  die im zweiten Paragraphen angegebene Formeln; die analoge Formel lässt sich nun auch aus den in §. III mitgetheilten Werthen von  $k$  bei  $-87^\circ$  berechnen. Man findet dann aus den drei, den Druckhöhen 0,76, 1 und 2 Meter entsprechenden Werthen, die Formel:

$$k = [0,99749 - A(h-1) + B(h-1)^2] K$$

$$A = 0,0046608 \quad \lg A = 7,66846 - 10$$

$$B = 0,00017608 \quad \lg B = 6,24570 - 10,$$

woraus  $\frac{dk}{dh}$  für  $-87^\circ$  abzuleiten ist.

Vergleicht man diese Formel mit den zwei den Temperaturen  $4^\circ$  und  $100^\circ$  entsprechenden, so erhellt, dass die Werthe von  $A$  und  $B$  und also die Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze bei dieser niederen Temperatur viel stärker sind.

$c_1 - c$  ist jetzt leicht zu berechnen für die Druckhöhen 0,76, 1 und 2 Meter und zwischen den Temperaturen  $-87^\circ$  und  $100^\circ$ . Die Formel ist wieder:

$$c_1 - c = \frac{\left(k + \frac{dk}{dh}\right)^2}{J\left(k - p \frac{dk}{dp}\right)}.$$

Diese Formel lässt sich für die Berechnung etwas einfacher schreiben. Setzt man  $k = \psi K$ , wo  $\psi$  den variablen Factor im Werthe  $k$  bezeichnet und  $p = 13595h$ , so wird die Formel:

$$c_1 - c = \frac{\left(\psi + \frac{d\psi}{dh}\right)^2 K}{J\left(\psi - h \frac{d\psi}{dp}\right)}.$$

Für 4° C. und 0,76<sup>m</sup> Druck hat man z. B. bei Luft:

$$\begin{array}{ll} K = 29,2443 & h = 0,76 \\ \psi = 1,0002995 & \frac{d\psi}{dt} = 0,0000060527 \\ t = 277,15 & \\ J = 422,10 & \frac{d\psi}{dh} = -0,0012546, \end{array}$$

woraus sich ergiebt  $c_1 - c = 0,069470$ . Bei der Berechnung wurden immer die Gauß'schen Additions- und Subtraktions-Tafeln, wie sie in Wittstein's Logarithmen-Tafel vorkommen, angewandt.

So ergab sich folgende Tabelle für  $c_1 - c$  bei Luft:

	0,76	1	2
- 87°	0,070390	0,070633	0,071873
4	0,069470	0,069605	0,070132
100	0,069435	0,069512	0,069890

Der Werth von  $c_1 - c$  nimmt also ab bei steigender Temperatur und sinkendem Druck. Nimmt man für den Gränzwerth von  $k$ , nach der Tabelle in §. III  $k = 1,00067$ , welcher Werth jedensfalls nicht viel von der Wirklichkeit abweicht, der sich aber nicht ganz bestimmt berechnen lässt so findet man

$$c_1 - c = \frac{k}{J} = \frac{1,00067 \times 29,2443}{422,10} = 0,069328,$$

was die Gränze angiebt, welcher  $c_1 - c$  sich nähert.

Berechnet man diesen Gränzwerth für Wasserstoff, so muss dieser, auf dasselbe Volum reducirt, den gleichen Werth ergeben, wie freilich aus der bekannten Formel  $c_1 - c = \frac{k}{J}$  hervorgeht, der für ein ideelles Gas und also auch für diesen Gränzzustand gültig ist.  $c_1 - c$  ist, nämlich mit  $k$  proportional, und dasselbe gilt von den Volumen, da diese bei gleichem Gewichte, Temperatur und Druck sich wie  $k$  verhalten. Eine directe Prüfung konnte jedoch nicht stattfinden, da auch die von Regnault bestimmten Volume auf denselben Gränzzustand reducirt werden mussten, und für diesen Zustand  $k$ , wie gesagt, nur angenähert zu bestimmen war.

mit der hier obige Kohlensäure ist die innere Arbeit zu

Bei Kohlensäure lässt sich dieser Werth für 3° und 100° berechnen. Man hat z. B. bei 3° und 0m,76 Druck

$$K = 19,0949 \quad h = 0,76$$

$$\psi = 1,0020497 \quad \frac{d\psi}{d\tau} = 0,000059951$$

$$\tau = 276,15 \quad \frac{d\psi}{dh} = -0,008514.$$

Man fand so folgende Tabelle für  $c_1 - c$  bei Kohlensäure

	0m,76	1m	2m
3°	0,04654	0,04677	0,04850
100	0,04572	0,04602	0,04699

Hier lässt sich  $c_1 - c$  für den Gränzzustand aus Gay-Lussac's Gesetze der Volume leicht bestimmen. Der Werth von  $k$  beim Wasserstoff im Gränzzustande ist sehr nahe = 422,23. Man findet sonst für Kohlensäure  $k = \frac{422,23}{22} = 19,1923$  und nach der Formel  $c_1 - c = \frac{k}{J} = 0,045468$ , zu welchem Werth auch die Zahlen der Tabelle convergiren.

Bei Luft und Kohlensäure verändern sich entweder  $c$  oder  $c_1$  oder beide mit Druck und Temperatur.

#### §. VII. Ueber die innere Arbeit der Gase.

Die Wärme, welche man einem Körper zuführt, wird im Allgemeinen zu drei Zwecken verwandt: zu Temperaturhöhung, zu innerer und äusserer Arbeit. Von diesen drei Wärmemengen ist die, welche in äussere Arbeit verwandelt wird, am leichtesten zu bestimmen, und wenn man diese Menge von der angeführten subtrahirt, erhält man die Summe der zu den beiden anderen Zwecken angewandten. Denken wir uns ein Kilogr. Luft bei 4° und 0m,76 Druck. Die Wärmemenge zur Erwärmung dieser Luft um 1° bei constantem Volumen sey  $c$ ; so ist die bei constantem Drucke zugewandte  $c + 0,069470$ . Im letzten Falle ist aber äussere Arbeit verrichtet, deren Grösse leicht

zu bestimmen ist. Bei constantem Drucke sind die Formeln vor und nach der Erwärmung

$$pv = k\tau \quad pv_1 = (\tau + 1) \left( k + \frac{dk}{d\tau} \right),$$

woraus sich ergiebt

$$p(v_1 - v) = k + \frac{dk}{d\tau}(\tau + 1).$$

Die gethanen äußere Arbeit ist demzufolge in Wärmeeinheiten

$$= \frac{1}{J} \left\{ k + \frac{dk}{d\tau}(\tau + 1) \right\}.$$

In diesem Falle müssen also  $k$  und  $\frac{dk}{d\tau}$  aus den früher erhaltenen Formeln für  $0^{\circ},76$  und  $4^{\circ}$  berechnet werden;

$$\tau + 1 = 273,15 + 5 = 278,15,$$

und  $J$  das mechanische Wärme-Aequivalent. Man findet diese Wärmemenge =  $0,069420$ .

Wird also ein Kilogramm Luft unter constantem Drucke  $0^{\circ},76$  von  $4^{\circ}$  bis  $5^{\circ}$  erwärmt, so ist die Wärmemenge, welche die Luft bei  $5^{\circ}$  mehr als bei  $4^{\circ}$  enthält

$$= c + 0,069470 - 0,069420 = c + 0,000050.$$

Bei Erwärmung unter constantem Volumen hat man die Wärme  $c$  zuzuführen, wobei der Druck von  $0^{\circ},76$  auf  $\frac{278}{277} \times 0^{\circ},76 = 0,7626$  steigt. Die Wärmemenge, welche ein Kilogramm Luft von  $4^{\circ}$  und  $0^{\circ},76$  Druck weniger enthält als bei

$5^{\circ}$  und dem Druck  $0^{\circ},7626$ , ist =  $c$

$$\text{„ „ „ } 0^{\circ},76, \text{ „ } = c + 0,000050.$$

Im letzten Falle befindet sich also in der Luft mehr Wärme als im ersten.

Wenn man ein Kilogramm Luft von  $5^{\circ}$  und  $0^{\circ},7626$  Druck sich ohne Verrichtung äußerer Arbeit ausdehnen lässt bis der Druck auf  $0^{\circ},76$  gesunken ist, wenn sie z. B. mit einem luftleeren Raum in Verbindung gesetzt wird, würde man um die Temperatur auf  $5^{\circ}$  zu erhalten,  $0,000050$  Wärmeeinheiten zuführen müssen. Wird die Wärmemenge nicht zugeführt, so sinkt die Temperatur. Man findet auf diese Art folgende Resultate.

Wasserstoff.			
Druck	$c_1 - c$	Aeußere Arbeit	Differenz
0 <sup>m</sup> ,76	1,00075	1,00047	0,00028
1	1,00093	1,00056	0,00037
2	1,00183	1,00098	0,00095
Luft.			
$t = -87^\circ$			
0,76	0,070390	0,069918	0,000472
1	0,070633	0,070034	0,000599
2	0,071873	0,070633	0,001240
$t = 4^\circ$			
0,76	0,069470	0,069420	0,000050
1	0,069605	0,069488	0,000117
2	0,070132	0,069748	0,000384
$t = 100^\circ$			
0,76	0,069435	0,069382	0,000053
1	0,069512	0,069424	0,000588
2	0,069890	0,069613	0,000277
Kohlensäure.			
$t = 3^\circ$			
0,76	0,04654	0,04608	0,00046
1	0,04677	0,04620	0,00057
2	0,04850	0,04705	0,00145
$t = 100^\circ$			
0,76	0,04572	0,04562	0,00010
1	0,04602	0,04577	0,00025
2	0,04699	0,04628	0,00071

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen, um wie viel die Gase von der Mayer'schen Annahme abweichen. Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel berechnen, welche angiebt, wieviel Wärme dem Gase zu- oder weggeführt werden muss, wenn es sich bei constanter Temperatur ohne Verrichtung äußerer Arbeit von einem hohen zu einem niedrigerem Drucke ausdehnen soll. Man kann sich hier immer einen mit Gas gefüllten Ballon denken, der mit einem luftleeren in Verbindung gesetzt wird. Berechnen wir die Formel für Luft von  $5^\circ$ . Seyen bei dieser

Temperatur  $c$ ,  $c'$  und  $c''$  die specifischen Wärmen bei constantem Volumen bei den Druckhöhen 0,76, 1 und 2 Meter, so hat man bei  $5^\circ$

Druck	$c$
0,7626	$c + 0,000050$
0,7600	$c'$
1,0035	$c' + 0,000117$
1,0000	$c''$
2,0070	$c'' + 0,000384$
2,0000	

Die Werthe von  $c$  sind verschieden angegeben, da nicht von vorn herein anzunehmen ist,  $c$  sey unabhängig vom Drucke. Bei Berechnung der Formel ist dies jedoch ohne Einflufs.

Die Zahlen der letzten Spalte geben an, wie viel Wärme in einem Kilogramm Luft bei  $5^\circ$  und dem angegebenen Druck mehr enthalten ist als bei  $4^\circ$  und den entsprechenden Druckhöhen 0,76, 1 und 2 Meter.

Hieraus lassen sich nun die drei folgenden Differentialquotienten der inneren Arbeit  $w$  ableiten.

$$\text{bei } 2^m \quad \frac{h dw}{dh} = \frac{2 \times 0,000384}{-0,0070} = -0,110$$

$$\text{bei } 1^m \quad \frac{h dw}{dh} = -0,031$$

$$\text{bei } 0^m, 76 \quad \frac{h dw}{dh} = -0,014$$

Die Druckzunahme  $dh$  ist hier nämlich nicht in Metern, sondern in Theilen des bestehenden Druckes angegeben. Hiemit wurden die Constanten der folgenden Formel berechnet

$$h \frac{dw}{dh} = \alpha - \frac{\beta}{\gamma - h}$$

und gefunden

$$\alpha = 0,798; \beta = 9,535; \gamma = 12,5.$$

Man hat also:

$$\frac{dw}{dh} = \frac{\alpha}{h} - \frac{\beta}{(\gamma - h)h}$$

woraus sich mittelst Integration ergiebt:

$$w = \left( \alpha - \frac{\beta}{\gamma} \right) \lg. \text{nat. } h + \frac{\beta}{\gamma} \lg. \text{nat. } (\gamma - h) + \text{Const.}$$

oder zwischen den Druckhöhen  $h_1$  und  $h_0$  mit Verwandlung der natürlichen Logarithmen in gewöhnliche

$$w = \frac{1}{M} \left( \alpha - \frac{\beta}{\gamma} \right) \lg \frac{h_1}{h_0} + \frac{\beta}{M\gamma} \lg \frac{\gamma - h_1}{\gamma - h_0}$$

wo  $M = 0,4342$  den Modulus bezeichnet. Die Einführung der Coefficienten giebt.

$$w = 0,0806 \lg \frac{h_1}{h_0} + 1,7564 \lg \frac{12,5 - h_1}{12,5 - h_0},$$

wo  $h_1$  den niederen und  $h_0$  den höheren Druck bezeichnet.

Für  $h_1 = 1$  und  $h_0 = 2$  Meter findet man

$$w = -0,0243 + 0,0693 = 0,0450 \text{ Wärme-Einheiten.}$$

Hat man also zwei gleiche Ballone, deren einer mit 1 Kilogramm Luft von  $5^{\circ}$  und 2 Meter Druck gefüllt ist, welche man in den zweiten luftleeren überströmen lässt, so müssen 0,0450 Wärme-Einheiten zugeführt werden um die Temperatur auf  $5^{\circ}$  zu erhalten. Ist dies nicht der Fall, so kühlst das Gas sich ab, und zwar, wenn die specifische Wärme bei constantem Volumen nach Regnault = 0,1681 gesetzt wird, um  $\frac{0,0450}{0,1681} = 0,27^{\circ} \text{ C.}$

Auf dieselbe Art lässt sich dies für die übrigen Gase berechnen. Diese mehr ausführliche Berechnung habe ich indessen nicht wiederholt, da der Werth sich für den jetzigen Bedarf hinreichend genau mittelst einfacher Interpolation finden lässt. Berechnet man in obenstehendem Falle den Werth aus der ersten Spalte

$$= 0,0035 + \frac{1}{3} (0,0070 - 0,0035) = 0,0046,$$

und dividirt dies in dem entsprechenden Werthe der zweiten Spalte

$$= 0,000117 + \frac{1}{3} (0,000384 - 0,000117) = 0,000206,$$

so erhält man 0,0449, was dem direct berechneten Werthe fast völlig gleichkommt.

Folgende Zahlen wurden auf diese Art berechnet. Sie beziehen sich immer auf den Fall, dass ein mit 1 Kilogramm Gas von 2 Meter Druck gefüllter Ballon mit einem luft-

leeren von gleicher Grösse in Verbindung gesetzt wird. Die erste Spalte giebt die Temperatur, die zweite die zuführende Wärmemenge, die dritte, wie viel die Temperatur sinkt, wenn keine Wärme zugeführt wird.

#### Wasserstoff.

Temp.	Wärmezufuhr Einheit.	Temperatur- Erniedrigung	Nach Thomson und Joule		
			Druckdifferenz 0°,76	1 M.	Temp.
	0,120	0°,05	0°,02	0,03	
		Luft.			
— 87°	0,178	1°,08			
4	0,043	0,27	0°,26	0,34	17°
100	0,033	0,20			
		Kohlensäure.			
3°	0,187	1,21	1°,20	1,58	11°
100°	0,087	0,56	0,75	0,92	91°

Thomson und Joule haben bekanntlich die Temperaturerniedrigung bestimmt, welche bei einem durch eine enge Oeffnung geprefsten Gasstrom stattfindet und die in den drei letzten Spalten angegebenen Resultate erhalten. Die vierte Spalte giebt die bei der in der sechsten Spalte angegebenen Temperatur stattfindende Temperaturerniedrigung für den Druckunterschied einer Atmosphäre. Bei Vergleichung dieser Zahlen mit den in der dritten Spalte, ersieht man, dass dieselben einander ziemlich proportional sind, besonders wenn man die Temperatur-Unterschiede in Betracht nimmt; bei Kohlensäure bezieht sich die Thomson'sche Zahl auf 91°, die obige auf 100°. Diese Ueber-einstimmung der auf so ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate kann wohl als eine Bestätigung der Theorie betrachtet werden.

Indes sind die Zahlen der dritten und vierten Spalte nicht direct zu vergleichen, da sie sich auf verschiedene Druckdifferenzen beziehen. Die fünfte Spalte giebt die Abkühlung bei den Thomson-Joule'schen Versuchen für eine Meter-Druckdifferenz. Bei Vergleichung dieser und der dritten Spalte ergiebt sich, dass die Abkühlung bei den

directen Versuchen immer gröfser war, ausgenommen beim Wasserstoff; der absoluté Werth der Zahlen ist in diesem Falle aber zu gering, um dies als eine Ausnahme und nicht als eine Folge der Beobachtungsfehler zu betrachten.

Für die bei Luft und Kohlensäure constant auftretende Differenz lässt sich indeß eine Ursache angeben. Die bei Thomson und Joule stattgefundene Abkühlung führt von drei Ursachen her: die beim Uebergange aus dem Anfangs- in den Endzustand verrichtete innere Arbeit; die Arbeit, welche verwandt wird, um dem ausströmenden Gase die constante grössere Geschwindigkeit mitzutheilen, und drittens die Reibung, wobei zwar wieder Wärme erzeugt wird, welche aber, wie Clausius<sup>1)</sup> zeigt, theilweise in die Wände des Gefäßes übergeht. Bei unserer Berechnung für den Fall, daß das Gas aus einem Ballon in einen luftleeren überströmt, wird nur die erste Ursache in Betracht gezogen; die Thomson-Joule'schen Versuche, bei denen die drei Ursachen zusammenwirken, müssen also jedenfalls eine grössere Abkühlung ergeben, was auch obenstehende Zahlen deutlich anzeigen.

Man könnte nun die Differenz der Werthe in der dritten und fünften Spalte als die aus den zwei letztgenannten Ursachen hervorgegangene Abkühlung betrachten wollen; ich glaube aber, daß diese Zahlen zwar einen qualitativen, aber einen nur geringen quantitativen Werth haben. Es handelt sich hier nämlich um die Differenz zweier sehr kleiner Größen, und wenn auch bei Thomson und Joule der absolute Fehler in der Temperaturbestimmung sehr gering wäre, so könnte er doch relativ ziemlich beträchtlich seyn.

Die Zahlen der dritten Spalte sind nur aus den Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze berechnet, aber diese wären aus den Regnault'schen Versuchen viel genauer abzuleiten. Erstens sind die Werthe mittelst roher Interpolation berechnet; eine genauere Berechnung würde hier aber nicht viel nützen, und zwar der

1) Clausius, Abhandlung der mechanischen Wärmetheorie S. 107. —

Pogg. Ann. Bd. 82, S. 263.

im vierten Abschnitte angegebenen Ursache wegen. Die im §. II angegebene Formel für Kohlensäure ist offenbar nur angenähert, da der Coefficient von  $(h-1)^2$  sich hier größer als bei  $3^\circ$  ergibt, was nicht seyn kann, wenn die Gase sich überhaupt mit steigender Temperatur dem reellen Zustand nähern. Hieraus geht hervor, dass die Differenzen der specifischen Wärme bei Kohlensäure sich zwar regelmässig ändern, dass die Differenzen dieser Reihen jedoch nicht die gewünschte Continuität geben. Es wäre besser gewesen, die Formel für Kohlensäure bei  $100^\circ$  aus dem Ausdehnungscoefficienten mittelst der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen; dies alles ergiebt aber nur dann eine grössere Genauigkeit, wenn die aus Regnault's Untersuchungen des Marriotte'schen Gesetzes abgeleitete Grundformel genauer als die in seiner Abhandlung vorkommende berechnet ist.

Aus den theoretisch abgeleiteten Formeln folgt weiter, dass das von Thomson und Joule erhaltene Resultat, die Abkühlung sey der Druckdifferenz proportional, ungenau ist. Die Abweichungen scheinen aber zu gering, um experimentell bestimmt werden zu können.

Es ist noch von Interesse, zu bemerken, dass ein ideelles Gas, wo also die Mayer'sche Annahme zutrifft, zwar bei dem Versuch mit den Ballonen keine Abkühlung erleiden würde, wohl aber bei den Thomson und Joule'schen Versuchen. Die erste Ursache der Abkühlung ist nämlich bei einem ideellen Gase aufgehoben, die beiden andern jedoch nicht, wie man leicht ersieht.

#### §. VIII. Schluss.

Schliesslich möge noch Folgendes bemerkt werden. Bei der Definition eines ideellen Gases ist in §. I nur angenommen, dass  $k$  constant sey. Dies ist hinreichend, wo nur von Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze die Rede ist, und die Herleitung des absoluten Nullpunktes ist auch von keiner weiteren Annahme abhängig. Fragt es sich aber nach der specifischen Wärme, so

muss näher definiert werden, ob das Gas bei der Ausdehnung eine innere Arbeit verrichten solle oder nicht. Die Annahme, dass bei diesem Gase keine innere Arbeit stattfinde, liegt nun der Definition der Carnot'schen Temperaturfunction zu Grunde. Hierauf beruht die weitere Entwicklung der Theorie und deren Anwendung auf die in der Natur vorkommenden Körper.

Ein ideelles Gas soll also den folgenden drei Bedingungen genügen:  $k$  ist unabhängig von Druck und Temperatur und verrichtet bei der Ausdehnung keine innere Arbeit. Nun hat Cohen-Stuart<sup>1)</sup> gezeigt, dass die zweite Bedingung aus der ersten und dritten folgt, dass also die Annahme, ein Gas genüge der ersten und dritten Bedingung, der zweiten aber nicht, mit sich selbst in Widerspruch steht. Käme nun ideelles Gas wirklich vor, so wäre die Frage leicht ausgemacht; da dies aber nicht der Fall ist, fragt es sich, ob ein ideelles, wie oben definiertes Gas vorkommen könnte, oder ob es vielleicht mit anderen Naturgesetzen, seyen sie uns bekannt oder nicht, in Widerspruch stehe. Soll man also die mechanische Wärmetheorie nicht als ein bloßes Formelspiel, sondern naturgemäß entwickeln, so ist es von der höchsten Wichtigkeit, dieses so genau wie möglich zu untersuchen.

Es kommt häufig vor, dass bei einer analytischen Entwicklung eine neue Größe zur Vereinfachung der Berechnung eingeführt wird; diese erhält dann ihre Bedeutung aus der Definition und ist auf die Resultate der Theorie ohne Einfluss. Dies ist z. B. der Fall bei der Potentialfunction. Nun vereinfacht die Annahme eines ideellen Gases die Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie bedeutend, aber das ist in diesem Falle weder hinreichend, noch die Hauptfrage. Soll die Theorie naturgemäß entwickelt werden, so muss sie auch von in der Natur vorkommenden und nicht von willkürlich von uns erdachten Prämissen ausgehen. Deshalb ist das ideelle Gas nur ein anderer Name für den Zustand, welchem nach unserer Vor-

1) Pogg. Ann. Bd. 119, S. 327.

stellung ein oder mehrere Gase sich nähern. Experimentell ist das Vorkommen dieses Zustandes nie nachgewiesen worden, und wir können also nur aus den bekannten Eigenschaften der Gase mit größerer oder geringerer Wahrscheinlichkeit auf einen solchen Zustand schließen. Dass die Abweichungen vom ideellen Zustande bei kleinem Druck und hoher Temperatur gering sind, ist bekannt, aber dies ist keineswegs zur festen Begründung der Theorie hinreichend. Es lässt sich sehr gut denken, dass eine kleine Abweichung bei Anwendung der Theorie auf die Gase von verschwindendem Einfluss ist, bei festen oder flüssigen Körpern dagegen von viel grösserem. Es ist deshalb ein dringendes Bedürfnis, so genau wie möglich zu untersuchen, ob ein solcher ideeller Zustand bei den Gasen vorkomme, nicht darum, weil der Zustand dieser Gase an und für sich von so grossem Interesse ist, sondern weil die ganze Wärmetheorie so weit sie mit der gewöhnlichen Definition der Carnot'schen Temperaturfunction zusammenhängt, damit steht oder fällt.

Das Vorkommen dieses ideellen Zustandes wird desto wahrscheinlicher, je mehr die verschiedenen Abweichungen der wirklichen Gase vom ideellen Zustande zusammen zu Null convergiren. Hinsichtlich des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes folgt dies aus Regnault's Untersuchungen, und es wird durch die Prüfung des Gesetzes der Volume bestätigt; die in §. VII mitgetheilten Werthe der inneren Arbeit zeigen gleichfalls, dass dieser mit höherer Temperatur und niederm Druck abnimmt, was auch aus den Thomson-Joule'schen Versuchen hervorgeht, die in dieser Hinsicht grossen Werth haben. Sofern die bisherigen Beobachtungen es gestatten, glaube ich also aus dem hier Mitgetheilten folgern zu dürfen, dass diese Abweichungen *zusammen* abnehmen, wodurch die Gültigkeit der Annahme eines ideellen Gases eine Bestätigung erhält.

Zütphen, Februar 1864.

---

**XI. Ueber die Construction des Spectroskops;  
von Lewis M. Rutherford in New-York.**

(Aus Silliman's Journal Vol. XXXIX, vom Hrn. Verf. übersandt.)

Ich kenne keinen guten Stellvertreter für Schwefelkohlenstoff als dispersives Agens im Spectroskop. Flintglas, abgesehen davon, dass es in grossen Massen und bei guter Beschaffenheit theuer ist, besitzt nur das halbe Dispersionsvermögen, und das schwere Glas, welches ich gesehen, läuft so rasch an und hat einen so hohen Brechungsindex, dass es praktisch unbrauchbar ist. Da ich auf die Construction und Behandlung der Schwefelkohlenstoffprismen viel Zeit verwandt habe, so ist es leicht möglich, dass die Ergebnisse meiner Erfahrung denen nützlich seyn können, welche mit solchen Prismen ein Spectroskop verfertigen wollen, und vielleicht erreiche ich den Zweck am besten, wenn ich mein eigenes Instrument beschreibe.

Die beiden Hauptfernrohre sind versehen mit Objectiven von 1,6 Zoll Oeffnung und 19 Zoll Brennweite. Das Schlitz- oder Sammel-Ferurohr hat nur eine Bewegung um eine lothrechte Axe zur Seite der Bodenplatte (*platform*) und just vor dem Objective, wodurch es in Stand gesetzt ist, alle Theile der Bodenplatte zu bestreichen. Das Beobachtungsfernrohr hat zwei Bewegungen, eine um die centrale Axe des Instruments und eine andere um eine zweite lothrechte Axe, welche mittelst eines festzuklemmenden Schlittens unter die letzte Fläche eines jeden Prismas auf der Bodenplatte gestellt werden kann, somit durch eine Bewegung das ganze Spectrum bestreichend.

Vor dem Schlitz befindet sich ein Prisma zur Vergleichung verschiedener Spectra, und das Beobachtungsfernrohr ist versehen mit Ocularstücken von verschiedener Kraft. Der erste Kreis (*circuit*) besteht aus sechs Prismen von Messing, auf welche Glasplatten mit Leim und Melasse aufgeklebt sind. Sie besitzen einen Winkel von etwa 60°

und eine Apertur von  $2,9 \times 1,8$  Zoll. Die Seiten zur Aufnahme der Glasplatten sind sorgfältig eben geschliffen und die Platten, dick und frei von Schlieren, haben ebene und parallele Flächen.

Da es indes kaum möglich ist Platten mit genau parallelen Flächen zu finden, so wurden dieselben sorgfältig so gestellt, dass die Neigung ihrer Flächen senkrecht war gegen die Axe des Prismas. Nach dem Schleifen der Prismen wurden die Grundflächen durch Feilen so ajustirt, dass die brechenden Flächen strenge senkrecht waren zu der Ebene der Bodenplatte. Dieses beseitigt die Nothwendigkeit von Fußschrauben, welche die Prismen compliciren und die Kosten vergrößern würden. Die zu verglasende Fläche wurde, um alles Fett zu entfernen, mit Alkalilösung gewaschen, dann mit verdünnter Salpetersäure, und zuletzt mit reinem Wasser, worauf man sie freiwillig abtrocknen ließ. Nachdem die Prismen erwärmt worden, wurden sie so gestellt, dass die zu verglasende Fläche zuoberst und in horizontaler Lage war. Die Glasplatten, gereinigt nach Art der photographischen Platten, wurden erwärmt, mit einem feinen Kameelhaarpinsel abgestäubt, auf das Prisma gelegt; dann wurde eine heiße und flüssige Mischung von Leim und Melasse mit einem feinen Pinsel rund um die Ränder des Glases aufgestrichen, wodurch eine sehr dünne Schicht dieses Kittes vermöge Capillarität zwischen das Glas und das Prisma eindrang. Das Prisma wurde wenigstens einen Tag stehen gelassen bis der Kitt erhärtet war worauf man dann die nächste Fläche in ähnlicher Weise behandelte. Nach Verlauf eines zweiten Tages strich ich gewöhnlich noch eine Schicht Kitt von dickerer Consistenz als zuvor darauf. Nach weiteren fünf Tagen waren die Prismen geschickt durch eine oben befindliche Oeffnung gefüllt zu werden; letztere wurde durch einen Stöpsel verschlossen, den man durch etwas Melasse vollkommen dicht mache. Man könnte meine Beschreibung vielleicht für unnötig weitläufig halten; allein ich habe nichts erwähnt als was die Erfahrung mir als nothwendig erwies.

Bald nachdem ich ein gutes Prisma angefertigt hatte, entdeckte ich, dafs seine Beschaffenheit unsicher sey, was, wie ich zuletzt fand, von einer Ungleichheit in der Dichte des Schwefelkohlenstoffs herrührte. Diese Ungleichheit beobachtete ich nicht nur in der käuflichen Flüssigkeit, sondern auch in einer, die speciell zu diesem Zweck umdestillirt worden war. Diese ungleiche Dichte ergiebt sich auf zweierlei Art. Wenn ein gutes Prisma, welches (*with a high power*) die Natronlinie (ein strengeres Prüfmittel als Sonnenlinien) nicht zeigen will (*refuse to define*), stark geschüttelt und dann hingestellt wird, so zeigt es dieselbe einige Minuten hindurch schön, fällt aber allmählich in seinen früheren Zustand zurück. Bedeckt man die Oeffnung des Prismas bis auf eine kleine Portion im oberen Theil und halbirt die Natronlinie durch einen Spinnfaden im Ocularstück, während alle Theile des Instruments fest geklemmt sind, und bedeckt nun Alles bis auf den unteren Theil des Prismas, so findet man, dafs die Natronlinie um eine beträchtliche Strecke gegen das violette Ende des Spectrums fortgeführt ist.

Dieser Mangel an Homogenität beim Schwefelkohlenstoff ist ganz verschieden von der Störung der Dichtigkeit durch Temperaturveränderungen. Er ist permanente Eigenschaft gewisser Specimina der Flüssigkeit, und am meisten zu beobachten, wenn das Prisma sehr lange in einer gleichmäfsigen Temperatur gestanden hat. Ich besitze ein solches Prisma, welches beinahe seit Jahren gefüllt ist, und wenn es geschüttelt worden (die Natronlinie), auf kurze Zeit schön aufweist (*define*), aber bald zu einer schlechten (*poor*) Beschaffenheit zurückkehrt. Der Unterschied in dem Brechungsvermögen der oberen und unteren Schichten ist eine ganz mefsbare Grösse. Mein Verfahren, diese Schwierigkeit zu beseitigen, besteht darin, dafs ich mehrere Pfunde Schwefelkohlenstoff in eine hohe Glasflasche filtrire, welche am Boden einen Hahn, und am Scheitel einen Stöpsel besitzt. Nachdem sie zwei Tage gestanden und die Flüssigkeit sich hinsichtlich ihrer Dichtigkeit geordnet hat, fülle

ich die Prismen aus dem Hahn, sorgfältig das Schütteln der Flasche vermiedend. Wiederholte und sorgfältige Messungen gaben mir für den Brechungsindex der Natronlinie, wenn das Prisma mit der Flüssigkeit vom Boden gefüllt war, 1,62376, und wenn ich das neunte Prisma mit der Flüssigkeit aus dem oberen Theil der Flasche gefüllt hatte, 1,62137.

Um eine schöne Bestimmung (*fine definition*) zu erhalten ist nothwendig, daß die Prismen für die zu beobachtenden Strahlen unter den Winkel der kleinsten Ablenkung eingestellt seyen. Eine Ajustirung mit mehren Prismen vorzunehmen, oder wenn sie gemacht ist, abzuändern, ist eine so mühsame und beschwerliche Arbeit, daß sie den Gebrauch einer mächtigen Batterie für praktische und ausgedehnte Untersuchungen so gut wie verbietet. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, habe ich eine Vorrichtung erdacht und ausgeführt, durch welche die Ajustirung aller Prismen durch *eine* Bewegung eines Getriebes bewirkt werden kann.

Ein Blick auf die Fig. 5 Taf. V (im Heft VIII dieses Jahrgangs), welcher das Prismensystem ohne Knopf, von oben gesehen, darstellt, wird zeigen, in welcher Weise die Ajustirung bewerkstelligt wird. Auf der Glasplatte, welche die Basis (*plateform*) des Instrumentes bildet, und im Centrum des Systemes ist eine Messingplatte festgekittet, in deren Durchbohrung sich ohne Wackeln ein Zapfen dreht, der oben mit einem gekerbten Knopf versehen ist (Fig. 6 Taf. V Heft VIII). Die Prismen sind durch Gelenke an den Rändern sämmtlich verbunden, und von der Rückseite eines jeden geht rechtwinklich ein Messingstab aus, versehen mit einem Ausschnitt (*slot*) welcher den drehbaren Ständer genau umschließt, und jedes Prisma in solcher Lage hält, daß, es mag mehr oder weniger vom Centrum entfernt seyn, seine Rückseite immer winkelrecht ist auf dem Radius, welcher dieselbe mit dem Centrum des Ständers verbindet. Der Ausschnitt des dritten Prismas ist mit Zähnen versehen, die in das Getriebe eingreifen, so daß, wenn man den Knopf desselben dreht, dies Prisma gezwungen wird,

sich dem Centrum zu nähern oder von ihm zu entfernen. Vermöge der Construction kann dies aber nicht geschehen, ohne nicht jedem anderen Prisma dieselbe Bewegung einzuprägen. Somit kann man denn nach Belieben ihre Rückseiten zu Tangenten eines größeren oder kleineren Kreises machen, was eben die gesuchte Ajustirung ist.

Vermöge dieses Mechanismus kann man sechs oder jede kleinere Anzahl gleichseitiger Prismen ajustiren. Wenn mehr als sechs Prismen erforderlich sind, muß die äußere Spirale (*outer Spiral*) mit der Hand ajustirt werden.

## XII. Notizen.

1. *Ungewöhnlicher Blitzschlag.* — Ein solcher ereignete sich am 25. Mai d. J. bei dem Dorfe Hamois an dem Ufer der Ourthe. Ein Hirt suchte beim Herannahen des Gewitters seine Hämmel in Sicherheit zu bringen, aber auf der Spitze des Berges Gay-Vieux-Sarts mit ihnen angelangt, wollten dieselben nicht weiter von der Stelle, sondern bildeten zwei Gruppen und steckten die Köpfe dicht zusammen, worauf der Hirt hinter einem benachbarten Busche Schutz suchte. Plötzlich fuhr ein Blitz unter entsetzlichem Donner in Form eines Feuerregens auf einen Raum von 60 Meter Länge und 15 Meter herab, der Hirt und Heerde ganz einhüllte. Von 152 Hämmeln, aus denen die Heerde bestand, wurden ungefähr 126 getötet. Sie waren ganz mit Blut bedeckt und ihre Wunden hatten ein ebenso mannigesches als seltsames Ansehen. Einigen war der Kopf abgerissen, anderen der Kopf durch und durch durchbohrt, noch andern die Beine gebrochen usw. Auch der Hirt ward erschlagen; der Blitz hatte ihn am Scheitel des Kopfes getroffen, das Haar vom Nacken an abgerissen, und auf der Stirn, dem Gesicht und der Brust eine Furche eingegraben. Hr. De la Rive, der dieses Ereignis in dem Ar-

*chives der Bibl. univ.* Juni 1865, S. 110 berichtet, erinnert hierbei an die von Hrn. d'Abadie angeführte Thatsache, dass in Aethiopier 2000 Hämmel durch einen einzigen Blitzschlag getötet wurden (*Traité de l'électr. T. III, p. 151*).

2. *Wirkung einer elektrischen Entladung auf Glas.* — Hr. A. de la Rive hat gefunden, dass Substanzen, wie Flintglas, Kronglas, schweres Faraday'sches Glas, welche ein magnetisches Drehvermögen besitzen, dasselbe vollständig verlieren, und dafür die Eigenschaften eines krystallisierten Körpers oder des gehärteten Glases erlangen, wenn man sie von den Funken eines kräftigen Rühmkorff'schen Apparats durchbohren lässt (*Compt. rend. T. LX, p. 1005*).

3. *Ueber ein sonderbares magnetisches Phänomen*, ist der Titel einer Abhandlung von J. Plateau, von welcher der selbe in den *Compt. rend. T. LIX, p. 884* folgende Notiz giebt<sup>1)</sup>. Nach einem bekannten Volksglauben soll der Sarg Mahomet's durch die Wirkung starker Magnete in der Luft schwebend gehalten werden. Ich habe mich gefragt, ob die Sache, wenigstens im Princip, absolut unmöglich wäre, ob man durch zweckmässig aufgestellte Magnetstäbe eine Magnetnadel ohne Stütze und im stabilen Gleichgewicht in der Luft schweben lassen könnte. Ich unterwarf diese Aufgabe dem Calcül, und ungeachtet der Schwierigkeit, welche sich darzubieten schien, ist es mir gelungen, sie vollständig zu lösen, aber leider gänzlich negativ. Ich fand nämlich, dass es vollkommen unmöglich ist, jenes stabile Gleichgewicht zu erhalten, wie auch immer die Anzahl und die Vertheilung der Stäbe beschaffen seyn mögen. Ich untersuchte dann, woraus diese Unmöglichkeit entsteige, und fand, dass sie in den Gesetzen der magnetischen Wirkungen begründet ist, dass man ohne Mühe das gewünschte stabile Gleichgewicht verwirklichen würde, wenn diese Wirkungen einer andern als der zweiten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional wären.

1) Ausführlich in den *Mém. de l'acad. de Belg. XXXIV.*